

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ZHODNOCENÍ VÝSKYTU MUSK SLOUČENIN VE VODNÍM
EKOSYSTÉMU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LENKA TOBKOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ZHODNOCENÍ VÝSKYTU SYNTETICKÝCH MUSK
SLOUČENIN VE VODNÍM EKOSYSTÉMU
EVALUATION OF OCCURENCE OF MUSK COMPOUNDS IN WATER ECOSYSTEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LENKA TOBKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0711/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Lenka Tobková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Zhodnocení výskytu musk sloučenin ve vodním ekosystému

Zadání bakalářské práce:

Práce je teoretického charakteru. Budou zpracovány nejnovější poznatky o výskytu syntetických vonných látek ve všech složkách vodního ekosystému, tj. ve vodě, fyto- a zooplanktonu, vodních rostlinách a organismech žijících ve vodě. Na základě rešerše bude proveden výběr analytů a matric, které je nutné ve vodním ekosystému sledovat.

Termín odevzdání bakalářské práce: 17.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lenka Tobková
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

V této bakalářské práci je řešena problematika výskytu syntetických musk sloučenin ve složkách životního prostředí, zejména vodního ekosystému. Práce obsahuje základní rozdělení syntetických musk sloučenin spolu s výčtem jejich nejvýznamnějších zástupců, z nichž byli vybráni zástupci, kteří budou podrobněji studováni v diplomové práci. Sledovanými zástupci jsou linalool, citronellol a isobornylacetát. Byly popsány základní fyzikálně chemické vlastnosti těchto vonných látek a jejich toxikologické a environmentální aspekty na životní prostředí. Součástí práce je podrobný popis analytického stanovení syntetických musk sloučenin.

Abstract

This bachelor's thesis is concerned with synthetic musk compounds and their presence in the environment, particularly in water ecosystem. The thesis contains fundamental classification of synthetic musk compounds together with specification and detailed description of their most significant representatives. Among them are linalool, citronellol, and isobornyle acetate which will be studied further in master's thesis. Fundamental physical-chemical properties of these odoriferous compounds and their toxicological and environmental impact are studied. Also part of this thesis is a detailed description of synthetic musk compounds' analytical determination.

Klíčová slova

Musk sloučeniny, vůně, ryby, odpadní voda, čistírna odpadních vod, izolace, separační techniky

Keywords

Musk compounds, fragrance, fish, waste water, water treatment plant, isolation, separation techniques

Citace

TOBKOVÁ, L. *Zhodnocení výskytu musk sloučenin ve vodním ekosystému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 60 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování

Děkuji paní Prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za odbornou pomoc a cenné rady při zpracování této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a příteli za neustálou podporu, pomoc, trpělivost a lásku.

OBSAH

Obsah.....	3
1 Úvod	5
Teoretická část.....	6
2 Čich.....	6
2.1 Čichový orgán	6
2.2 Feromony.....	7
3 Historie vůní	9
3.1 Egypt	9
3.1.1 Myrha – myrhovník pravý (<i>Commiphora abyssinica</i>).....	9
3.1.2 Olibanum – kadidlovník pravý (<i>Boswellia sacra</i>)	9
3.2 Starověké Řecko.....	10
3.3 Indie.....	10
3.4 Čína	10
3.5 Evropa	11
3.5.1 Itálie.....	11
3.5.2 Francie	11
3.5.3 Německo.....	11
3.5.4 České země.....	12
4 Parfém.....	13
4.1 Klasifikace a kategorie vůní	13
4.1.1 Květinová vůně.....	13
4.1.2 Orientální vůně.....	13
4.1.3 Chyprové vůně	13
4.1.4 Fougerova vůně	14
4.1.5 Citrusové vůně.....	14
4.1.6 Levandulové vůně	14
4.1.7 Mošusové vůně.....	14
4.2 Pyramidový systém vůní	15
4.3 Výroba parfému.....	15
4.4 Rozdělení vonných produktů.....	16
4.4.1 Rozdělení parfému dle koncentrací	16
4.4.2 Rozdělení parfému dle chemického složení	16
5 Rozdělení vonných látek.....	17
5.1 Vonné látky rostlinného původu	17
5.1.1 Druhy izolace vůní	17
5.2 Vonné látky živočišného původu	19
5.2.1 Ambra.....	19
5.2.2 Cíbet	19
5.2.3 Mošus	20
5.2.4 Kastoreum	20
5.3 Syntetické vonné látky	20
6 Syntetické musk sloučeniny	21
6.1 Fyzikálně chemické vlastnosti musk sloučenin.....	21
6.1.1 Nitromusk sloučeniny.....	21

6.1.2	Polycyklické musk sloučeniny	23
6.1.3	Makrocyklické musk sloučeniny	25
6.1.4	Nové (lineární) musk sloučeniny	28
6.2	Musk sloučeniny v životním prostředí	29
6.2.1	Hydrosféra	29
6.2.2	Atmosféra	33
6.2.3	Pedosféra	33
6.2.4	Biosféra a člověk	34
6.3	Osud musk sloučenin v životním prostředí	34
6.3.1	Degradace	34
6.3.2	Metabolizace	34
6.3.3	Toxicita	35
6.4	Sledování zástupci musk sloučenin	35
6.4.1	Linalool	35
6.4.2	Citronellol	36
6.4.3	Isobornylacetát	36
7	Stanovení musk sloučenin	38
7.1	Odběr vzorku	38
7.2	Transport a uchování vzorku	38
7.3	Příprava tuhých vzorků před analýzou	39
7.3.1	Homogenizace	39
7.3.2	Sušení	39
7.4	Izolace analytů z matrice	39
7.4.1	Mikroextrakce tuhou fází SPME	39
7.4.2	Soxhletova extrakce	40
7.4.3	Mikrovlnná extrakce	41
7.4.4	Metody zrychlené tlakové extrakce rozpouštědlem	41
7.4.5	Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu (SFE)	42
7.4.6	Ultrazvuková extrakce (sonikace)	42
7.5	Čištění vzorku, separace analytů	42
7.5.1	Extrakce pevnou fází SPE	42
7.5.2	Adsorpční sloupcová chromatografie	43
7.5.3	Gelová permeační chromatografie (GPC)	43
7.6	Identifikace a kvantifikace	44
7.6.1	Plynová chromatografie	44
7.6.2	Hmotnostní spektrometrie (MS)	48
7.6.3	Spojení plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie	52
8	Závěr	53
9	Citovaná literatura	55
10	Seznam použitých zkratk a symbolů	59

1 ÚVOD

Čich patří mezi pět základních smyslů, kterými může člověk vnímat své okolí. Nejvíce informací o našem okolí vnímáme prostřednictvím zraku a sluchu. Přitom čich hraje v našem životě velmi důležitou roli, neboť nám napomáhá vnímat okolí, hodnotit věci a činit rozhodnutí podle vůně nebo pachu, který cítíme. Vůně může mít na člověka různé účinky, některé vůně nebo pachy v nás dokážou vyvolat vzpomínky na konkrétní vůni po celý život. Kromě toho může vůně okouzlit lidskou duši a ovlivnit celkovou psychiku.

Člověk se vůněmi řídil už odpradáвна, neboť již pravěký člověk si oblíbil příjemně vonící květy a vše, co jeho nosu vonělo, bylo pro něj dobré a naopak to, co páchlo, považoval za nepoživatelné. V souvislosti s objevením ohně začaly být vonné látky používány jako oběti bohům. Později se začaly vyrábět vonné masti, oleje, krémy a také parfémy, které sloužily ke kosmetickým účelům. Téměř až do konce 19. století se vůně připravovaly výhradně ze směsí olejů extrahovaných z rostlin. Vůně se získávaly převážně z květů, ale i z dalších částí rostlin jako jsou například plody, kůra stromu, kořeny, dřevo je možno získat vonné silice. Z živočišné říše je znám jen nepatrný počet vonných látek, které se dosud používají jako fixátory drahých parfému. Jedná se o čtyři druhy animálních vonných látek, kterými jsou ambra, mošus, cibet a kastoreum.

Nedílnou součástí vonného průmyslu jsou samozřejmě syntetické vonné látky, které vznikly z důvodu nedostatečnosti vonných látek izolovaných z přírodních zdrojů. Syntetické vonné látky se vyznačují podobnými vonnými vlastnostmi jako přírodní vonné látky, avšak odlišují se svojí strukturou. Velmi specifickou skupinu syntetických vonných látek tvoří musk sloučeniny neboli syntetické analogy pižma. Musk sloučeniny se začaly hojně používat především z důvodu jejich nenáročné syntézy a finanční dostupnosti. Nalezly své uplatnění především jako složky produktů určených k osobní péči, kosmetiky, osvěžovačů vzduchu, čistících a mycích prostředků. Vzhledem k neustále se rozšiřujícímu používání vonných látek došlo k jejich průniku do všech složek životního prostředí. Za hlavní zdroj kontaminace je považována odpadní voda a kaly z čistíren odpadních vod.

Předkládaná bakalářská práce je teoretického charakteru, pojednává o vlastnostech syntetických musk sloučenin, jejich rozdělení do skupin a dále o výskytu a rozšíření těchto látek v jednotlivých složkách ekosystému, zejména ve vodním ekosystému. Práce dále pojednává o metodách izolace, identifikace a kvantifikace těchto látek pocházejících z různých environmentálních matric. O vybraných zástupcích byly získány dostatečné teoretické informace; jejich následná analýza ve složkách ekosystému bude předmětem budoucí diplomové práce.

TEORETICKÁ ČÁST

2 ČICH

Vnímání vůně představuje smyslový vjem, který není tak preferován, jako zrak a sluch. Přitom je čich v našem životě velice důležitý, neboť nám napomáhá vnímat okolí, hodnotit věci a činit určitá rozhodnutí. Může se jednat například o vůni čerstvě připraveného jídla, linoucí se z kuchyně, která v nás vyvolává chuť ochutnat, nebo naopak díky nepříjemnému zápachu potravin dokážeme identifikovat jídlo jako zkažené. Dalším příkladem může být příjemný nebo nepříjemný pach v místnosti, který napovídá vše o její čistotě; podle vůně nebo nepříjemného pachu hodnotíme čistotu také u lidí. Obzvláště důležitou roli sehrává čich v případě nebezpečí. Lze například uvést zápach vyteklého benzínu nebo uniklého plynu, který nás varuje před nebezpečím exploze.

Člověk dokáže rozlišit asi 10 000 pachů pomocí 350 receptorů, které se nacházejí na nosní sliznici, přičemž každá čichová buňka představuje pouze jeden typ receptoru a má za úkol vnímat jednu danou vůni. Nejlepším čichem se prý mohou pyšnit ženy v plodném věku, které jsou schopné vnímat pachy nebo vůně i ve velmi malých koncentracích. Navíc pohlavní hormony ženy v plodném věku komunikují s čichovými buňkami a hrají důležitou roli jak při výběru partnera, tak také při identifikaci a ochraně potomka. Je důležité vědět, že každý člověk vnímá vůně po svém, neexistuje shoda v tom, které vonné látky vyhledáváme, jak je vyhodnocujeme a s jakými pocity je spojujeme. Čichový orgán se neustále formuje, vyžívá a rozšiřuje svůj záběr v průběhu života; ve vyšším věku opět upadáva.

Důležitost čichového smyslu pozorujeme i ve zvířecí říši, kde většina savců disponuje čichovými schopnostmi daleko vyvinutějšími než člověk, a proto zvířata dokážou mnohem rychleji zavěšit nebezpečí, pachově označit své teritorium, vyhledat potravu nebo pomocí vylučovacích látek přivábit sexuálního partnera [1].

2.1 Čichový orgán

Receptory čichu a chuti reagují na chemické látky a proto se nazývají chemoreceptory. Čichové receptory se nacházejí ve žlutě zbarveném okrsku epitelu, který zaujímá strop dutiny nosní a je součástí čichového epitelu, který pokrývá horní skořepu a vrchní část nosní přepážky, kde je drážděn rychlým proudem vdechovaného vzduchu.

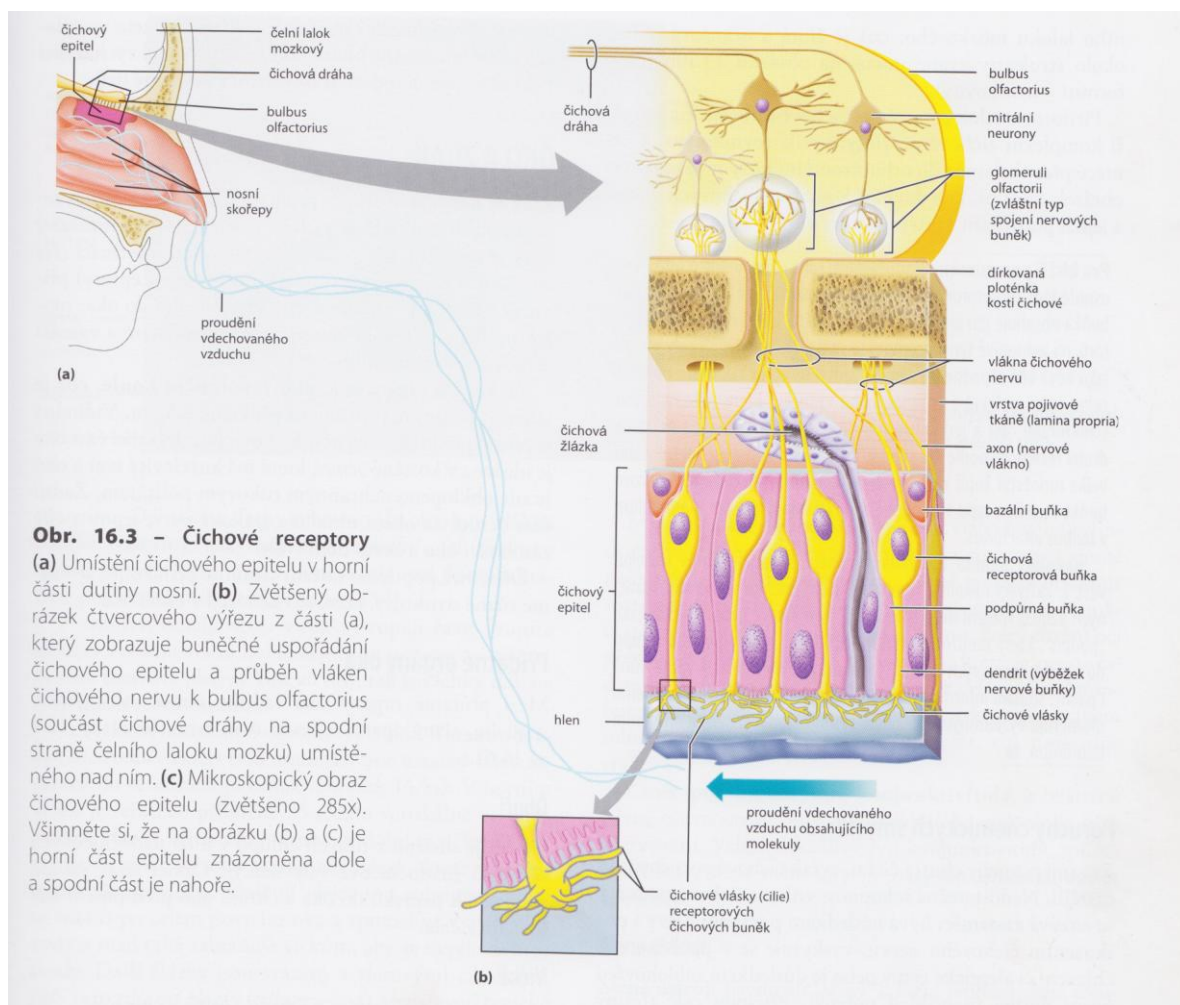
Čichový epitel je víceřadý cylindrický epitel obsahující milióny neuronů ve tvaru kuželky, jež se nazývají čichové receptorové buňky a jsou obklopeny tyčinkovitými buňkami s podpůrnou funkcí. Ve spodní části epitelu se nacházejí krátké bazální buňky, které neustále vytvářejí nové čichové receptorové buňky. Jsou to jediné neurony v lidském těle, u kterých v průběhu života člověka dochází k nahrazení.

Těla čichových receptorových buněk jsou umístěna v čichovém epitelu. Receptorová buňka se skládá z vrcholového výběžku (dendrit) vystupujícího na povrch epitelu, který je zakončen dlouhými čichovými vlásky (cilie), plnícími funkci smyslových struktur čichu. Molekuly vdechovaného vzduchu se váží na receptory umístěné v plazmatické membráně vlásku, kde vyvolávají čichové vjemy. Povrch epitelu je kryt vrstvou hlenu, který je tvořen okolními podpůrnými buňkami a žlázkami nacházejícími se ve vrstvě pojivové tkáně. Hlen zachycuje a rozpouští molekuly vzduchu, je neustále obnovován a odvádí staré zachycené molekuly, čímž zpřístupňuje čichové vlásky pro vazbu nových molekul.

Všechny čichové receptorové buňky mají nervové vlákno (axon), které vstupuje do vrstvy pojivové tkáně, kde se spojuje dohromady s velkým počtem dalších axonů a vytváří vlákna čichového nervu, jež pronikají přes dírkovanou ploténku kosti čichové a napojují se na bulbus olfactorius na

spodně čelního laloku mozku. Axony čichových buněk se po vstupu do bulbus olfactorius bohatě větví a vytvářejí spojení (synapse) s mitrálními neurony. Vznikají tak složité synapse zvané glomeruly. Mitrální neurony mají za úkol přenášet čichové informace do jiných částí mozku.

Po vytvoření synapsí s receptorovými buňkami vysílají mitrální neurony své axony skrz čichovou dráhu do limbického systému mozku, v němž dochází ke vzniku emotivních reakcí na čichové vjemy a do piriformního laloku mozkového, který zpracovává čichové informace a vytváří komplexní čichové prožitky. Tyto informace dále vysílá přes thalamus do orbitofrontální kůry mozkové, kde dochází k analýze čichových vjemů a jejich porovnání s jinými druhy vůní [2].



Obrázek 1: Popis čichového orgánu [2]

2.2 Feromony

Termín feromon pochází z řeckých slov „pherein“ což znamená přenést, přeměnit a slova „hormon“ znamenající povzbudit, vzrušit. Název byl odvozen vědci Karlsonem a Lüscherem v roce 1959. Původně se termín feromon vztahoval jen na hmyz, kam byl zaveden, aby se daly rozlišit chemické signály se specifickou funkcí. Později byl tento pojem použit i ve spojení s vyššími zvířaty.

Samostatný název hormon se objevil v první polovině 20. století a označoval chemické látky, které mají za úkol kontrolovat činnost různých buněk. Hormony se dělí na dvě hlavní skupiny, ektohormony a endohormony. Do skupiny ektohormonů patří právě feromony. Jedná se o látky, které se vylučují na povrch těla, kdežto endohormony jsou produkovány uvnitř těla. Feromony jsou chemické látky vylučované do okolí jedincem jednoho druhu a přijímány jiným jedincem stejného

druhu. Účinkují na vomeronasální orgán a mohou tím způsobit změnu chování jedince. Příkladem může být vábení opačného pohlaví, rozpoznání matky se svým potomkem nebo rozpoznání druhu, spolupráce při hledání potravy apod. Časté jsou i změny hormonálních funkcí jako je březost, rozmnožování a dospívání.

Produkce feromonů u člověka probíhá pomocí kožních apokrinních žláz, které vystupují na povrch těla. Vznikají v embryonálním období, avšak začínají se uplatňovat až v období puberty a svoji funkci si udržují až do stáří. Žlázy jsou tubulární, stočené do klubíčka o průměru 2 mm a nacházejí se převážně na ochlupených místech těla. Uvnitř žláz se tvoří metabolity steroidů s podobnou strukturou jako mužský hormon testosteron.

Lidské feromony jsou součástí dvou hlavních skupin steroidů, estrogenů a androgenů. Estrogeny jsou přítomny u obou pohlaví, ale oficiálně se zařazují mezi ženské hormony. Vznikají hlavně ve vaječnících, žlutém tělisku a také v placentě. Mají vliv na rozvoj sekundárních pohlavních orgánů u žen a také na menstruační cyklus. Mezi ženské feromony lze zařadit i estratetraenol. Další skupinou jsou androgeny, které mají vliv na růst pohlavních orgánů, sekundárních pohlavních znaků u mužů a na růst svalové hmoty. U žen se vyskytují minimálně. Mezi androgeny patří především testosteron vyskytující se v moči a krevní plazmě, kam se dostává z varlat, vaječníků a kůry nadledvinek. Za lidský feromon se také považuje androstadienon, který se objevuje v mužském potu.

Funkce feromonů hraje důležitou roli v sexuálním životě a je jedním z faktorů při výběru sexuálního i životního partnera. Dokáže ovlivnit náladu, chování, fyziologické procesy v těle a to především u žen, kde dokáže ovlivnit i menstruační cyklus [3; 4].

3 HISTORIE VŮNÍ

Zprávy o využívání vonných látek jsou staré jako historie lidstva sama. Člověk se vůněmi řídil už od pradávna. Vůně dokázaly okouzlit lidskou duši, ale také nalákat smysly a podráždit chuťové buňky. Toho si všiml již pravěký člověk, který si příjemně vonící květy oblíbil a vyhledával je. To, co jeho nosu vonělo, bylo pro něj dobré a naopak to, co páchlo, považoval za nepříjemné a nepoživatelné. V souvislosti s objevem ohně začala být vůně využívána jako oběť bohům. Spalováním rostlin a dřevin vznikaly příjemně vonící dýmy, které byly bohům obětovány [5; 6].

3.1 Egypt

Historikové se domnívají, že první doklad o používání vonných látek pochází z chrámu královny Hetšepsovet v Thébách před 3500 lety. Zde bylo na nástěnných malbách zobrazeno egyptské loďstvo s nákladem myrhy, kadidla a jinými exotickými a aromatickými rostlinami, pocházejícími ze záhadné země Punt. Právě v egyptských chrámech se konaly nejrůznější slavnosti spojované s přinášením obětí bohům. Každý bůh a každé roční období měli své vůně, které připravovali chrámoví kněží. Do připravených zápalných nádob nasypali žhavý popel, na něj směs myrhy, styraxu a kadidla. Vznikající doutnavé pryskyřice šířily příjemnou vůni.

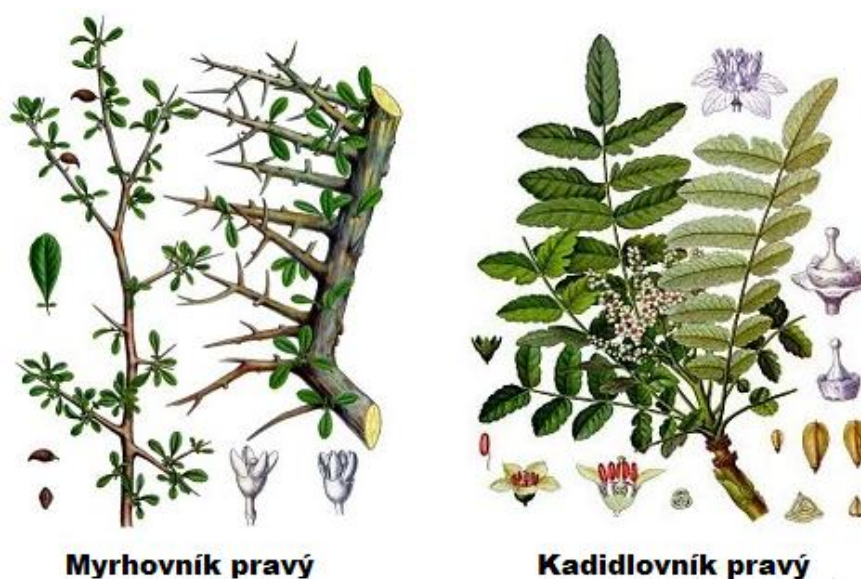
Egyptské ženy důkladně pečovaly o svůj vzhled, protože na každou část svého těla používaly rozličné kosmetické přípravky. Například obočí si malovaly popelem a spodní víčka malachitem. Pamatovaly i na ústní hygienu, protože žvýkaly myrhu a jalovec, aby měly svěží dech. Urozené ženy pečovaly o svou pleť odličovacími krémy a drahými mastmi vyhlazujícími vrásky, stejně, jak dnes o svůj vzhled pečují moderní ženy. Svými nezvyklými zkrášlovacími zvyky proslula královna Kleopatra, která se koupala v aromatickém víně a mléce. O vysokém stupni egyptské péče o krásu věrně vypovídají předměty nalezené vedle mumií v odkrytých hrobkách [5; 7].

3.1.1 Myrha – myrhovník pravý (*Commiphora abyssinica*)

Myrha je trnitý keř s drobnými vejčitými lístky, který po poranění kůry roní hnědou pryskyřici. Roste planě v Etiopii, Somálsku a v některých oblastech severní Afriky. V dávných dobách našla myrha své uplatnění v medicíně, používaná byla také k balzamování. Při výrobě parfému tvoří sedm procent z celkového množství hlavních přísad a slouží jako fixátor a také jako surovina k výrobě oleje. Vyznačuje se velmi jemnou, přirozeně teplou balzamovou vůní [1; 5; 6].

3.1.2 Olibanum – kadidlovník pravý (*Boswellia sacra*)

Kadidlovník pravý je keř, který zdomácněl v Somálsku, Etiopii a Arábii. Kadidlo se často používá jako složka parfému a dále jako surovina pro výrobu kadidlového oleje. Dříve se používalo při náboženských obřadech. Vůně kadidlovníku je typicky balzamově kořenitá, s podtónem citrusu a jehličnanů [1].



Obrázek 2: Myrha a kadidlovník [8; 9]

3.2 Starověké Řecko

Rozvinuté městské státy se nacházely již před 2500 lety na území dnešního Řecka. Řekové stejně jako Egypťané uctívali své bohy a bohyně zápalnými oběťmi v podobě vonných pryskyřic. Díky kultu krásy, byla kultura péče o tělesnou krásu ve starověkém Řecku rovněž na vysoké úrovni. Obzvláště oblíbenými se staly vonné oleje, nejčastěji izolované z růží, avšak macerovaly se i lilie, levandule a myrta. První, kdo začal používat vonné oleje, byla údajně bohyně Afrodité.

K oblíbeným vůním Řeků patřila vůně fialek, levandule, máty, majoránky a hřebíčku [7].

3.3 Indie

Mnohé dokumenty poukazují na existenci vyspělých civilizací již ve 4. až 3. tisíciletí před naším letopočtem. Archeologové v Indii objevili jednoduchý terakotový destilační přístroj pro přípravu vonných vod, který je údajně starý přibližně 5000 let. V současné době se nachází v muzeu v pákistánském městě Taxila.

Z nejstarších písemných dokladů indické kultury (védské texty) se dozvídáme mnohé o tehdejší životě. Tak jako v jiných kulturách sloužily vonné květy a pryskyřice i zde k počtě božstev. Platilo pravidlo, že čím vyšší bůh, tím vzácnější rostlina mu byla zasvěcena. Vůně byly velmi důležitou součástí života nejen v náboženství, ale také v běžném životě.

Vonné oleje z rostlin sloužily pro kosmetické a léčebné účely a také pro zvýšení erotické přitažlivosti. Indie patří mezi nejbohatší země, co se týče množství a bohatství druhů vonných rostlin; používaly se zejména růže, santal, jasmín, hena a květy akácie [6; 10].

3.4 Čína

Dokonale organizované státní útvary se v Číně objevovaly již v 3. tisíciletí před naším letopočtem. Čína byla proslulá svojí propracovanou kulturou a filosofií, zvláště uspořádání vesmíru předobrazovalo pozemský život, kde hlavní roli hrají dvě protikladné energie jin a jang, jejichž spojením vzniká život. Jin jako ženský prvek je symbolem ženy a všeho krásného, a proto sem zcela určitě patří i květiny a vůně.

Číňané využívali vonné květy některých rostlin k parfemování čaje; byly to například jasmín, gardénie nebo chryzantéma. Jako v ostatních starověkých civilizacích, tak i zde se používaly vonné

látky k zápalným obětem. Zápalné směsi se hojně využívaly při rituálních obřadech. V Číně se používaly následovně: všechny součásti se rozemlely na prášek, smíchaly s pojídlem a vzniklá hmota se formulovala do tvarů granulí, tyčinek nebo kuželů. Tyto tyčinky sloužily k měření času při náboženských meditacích.

Běžně rostoucími vonnými rostlinami v Číně byly kafrovníky, badyániky, skořicovníky, citrusy, broskve a meruňky. Některým z nich byly přisuzovány afrodiziakální účinky [6].

3.5 Evropa

Období středověku v Evropě nenabízelo velkou nabídku vůní, protože jediným zdrojem vůně byly bylinky pěstované v kláštrech. Tato doba byla silně ovlivněna regulami katolicismu, které nedovolovaly mnoho světského, a používání parfému bylo považováno spíše za luxus. S příchodem renesance se důležitost vůně začala vnímat a rozšiřovat a parfumerie se začala stávat svěbytným odvětvím [10].

3.5.1 Itálie

Itálie zaznamenala v období renesance mohutný všestranný rozkvět, mimo jiné i v oblasti kosmetiky a parfumerie. Díky příznivým klimatickým podmínkám nebylo získávání vonných látek pro tamější obyvatele žádným problémem, a proto můžeme Itálii zařadit mezi jednu z nejbohatších zemí, co se vůní týče. Tato země nám sama může nabídnout řadu vonných rostlin, z nichž lze jmenovat lilie, fialky, jasmín, citrusy, bazalku, levanduli, tymián nebo rozmarýnu. Italský trh byl také obohacován dováženými surovinami.

Italská města (Benátky, Neapol, Florencie, Janov) se stala významným obchodním centrem a parfémy z této oblasti začaly být žádané po celé Evropě [10].

3.5.2 Francie

Období 17. století představovalo zlatý věk parfumerie ve Francii. Panovník Ludvík XIV. se doslova utápěl v oblacích těžkých a dráždivých vůní. V této době stoupla spotřeba parfémů a Francie začala šlapat na paty Itálii. Provensálské město Grasse se stalo symbolem těch nejrozmanitějších vůní, které tato země poskytovala [10].

3.5.3 Německo

Před rozvojem parfumerie se vonné rostliny používaly převážně pro slavnostní příležitosti, jakými byly svatba nebo křest. Pro tyto účely se pěstovala rozmarýna, levandule nebo myrta. Na konci 17. století se v Německu začal vyrábět první parfém, který mohl konkurovat těm francouzským a oblíbil si ho i básník Goethe [10].

3.5.3.1 Kolínská voda

Roku 1709 se Giovanni Maria Farina (italský parfumerista) rozhodl vstoupit do dějin parfumerického průmyslu. Jeho sídlem se stalo jedno z největších evropských obchodních center, a to město Kolín nad Rýnem, kde začal prodávat své revoluční vonné vody Eau de Cologne. K vytvoření svěží, příjemné vůně smísl Farina přibližně 20 základních vonných tónů. Parfém se stal velmi oblíbený u bohatých občanů po celé Evropě. Svého největšího rozkvětu dosáhla vonná voda v době liberalizace trhu ve Francii. Tehdy odkoupil Farinovu značku francouzský podnikatel Ferdinand Mühlens a začal pod tradičním označením prodávat vlastní kolínskou vodu. Po sporu s původními výrobci však musel Mühlens pro svůj výrobek hledat nové jméno, a protože sídlil v Glockengasse

číslo popisné 4711, použil právě číslo domu jako název. Eau de Cologne od Fariny a 4711 považujeme v současné době za klasiku mezi vůněmi, oceňovanou jako muži, tak také ženami.

Kolínská voda je v podstatě zředěný alkoholický roztok několika silic, popřípadě jiných přirozených nebo umělých aromatických vonných látek. Obsahuje pouze 3-5 % vonné parfémované kompozice v 70% alkoholu. Vyrábí se macerací rostlinného materiálu ve zředěném alkoholu a potom následuje destilace. Vzniklý destilát s přidavkem dalších silic a látek slouží za základ kolínské vody, který se dále ředí destilovanou vodou na žádoucí stupeň. Lepší kolínské vody obsahují 75 až 80% alkohol, lacinější 60% a méně. Druhý způsob výroby je rozpouštění aromatických látek v čistém alkoholu, potom se zředí vodou na příslušný stupeň a nakonec se filtruje. Filtrát necháme zrát ve velkých nádobách ve sklepě, čímž vyráběná kolínská voda získává na jemnosti [1; 11].



Obrázek 3: Kolínská voda 4711 [12]

3.5.4 České země

O užívání vonných látek u nás nemáme mnoho informací, je však známo, že české země křižovaly významné obchodní cesty a Praha byla již od raného středověku živým obchodním střediskem. Užívání vonných látek přinesli na svůj dvůr Pernštejnové a Rožmberkové z Itálie a jejich používání se postupně rozšířilo i mezi bohatší měšťanské vrstvy.

Vonné směsi se připravovaly v tehdejších lékárnách a sloužily převážně k léčebným účelům. Skutečné parfémy byly po dlouhou dobu pouze importovaným zbožím. První parfémy se u nás začaly vyrábět až na konci 19. století, kdy vznikaly první české podniky vyrábějící vonné látky [10] .

4 PARFÉM

Parfémy jsou přípravky sloužící ke zpříjemnění a uspokojení čichových vjemů. Skládají se z lihového roztoku a směsi vonných látek, a to jak přírodních tak také umělých, připravených podle určitých harmonických pravidel odpovídajících estetickým požadavkům kultivovaného člověka. Dobrý parfém by měl nejen dobře vonět, ale také by měl být trvalý a jeho vůně by se neměla měnit. Důležitým činitelem pro oblibu a odbyt parfému je bezpochyby i vnější vzhled parfému [11].

4.1 Klasifikace a kategorie vůní

Parfémy se podle vůně třídí do několika následujících skupin vůní, které se mezi sebou mohou kombinovat. Tento třídící systém byl vypracován skupinou Haarmann-Riemer [13].

4.1.1 Květinová vůně

Květinové vůně tvoří pravděpodobně největší skupinu vůní. Hlavními složkami jsou samozřejmě květiny; mezi nejoblíbenější druhy patří například jasmín, růže, konvalinky, fialka, ylang-ylang. Obvykle se jedná o dámské vůně, avšak i pánské vůně můžeme nacházet v této kategorii vůní. Parfémy vonící pouze po jedné květině se nazývají soliflory [13; 14].

- Květinově zelená - obsahuje většinou prvky vůně jako iris, galbanum a vyznačuje se vysokou svěžestí.
- Květinově ovocná - součástí vůně bývá výrazná ovocná složka jako ananas, broskev, meruňka, cassis a jablko.
- Květinově svěží - tato vůně je typická svojí skladbou jarních květů, mezi které patří konvalinka, narcis, hyacint a pomerančové květy.
- Květinově květinová (fantazie) - jedná se o romantickou vůni, která obsahuje četné silice z květu růže, jasmínu, ylang-ylangu, tuberózy a karafiátu. Vůně těchto květů je teplá až narkotická.
- Květinově aldehydická - květinové prvky jsou zde kombinovány zejména se skupinou alifatických aldehydů a vzniklé parfémy jsou elegantní a typicky ženské.
- Květinově sladká – jedná se o velmi těžkou vůni.

4.1.2 Orientální vůně

Takto je charakterizována těžší, smyslná vůně s převládajícími složkami jakými jsou ambra, vanilka, kadidlo, santalové dřevo a koření. Často se označují jako ambrové. Můžeme sem zařadit i novou skupinu vůní tzv. gurmánskou s výraznými tóny složek jako vanilka, čokoláda a káva [14].

- Orientální sladká (ambrová) - obsahuje většinou prvky květinové, balzamicko-animální, citrusové, mnohdy doplněné o zelené a kořeněné vůně, ke kterým se ještě přidávají sladké ambrové komponenty.
- Orientální kořenitá - skládá se z prvků jako muškát, hřebíček, skořice, karafiát, ambra, cedr a santal.

4.1.3 Chyprové vůně

Chyprové vůně byly pojmenovány podle vůně Chypre značky Coty vytvořené roku 1917. Parfumér Francois Coty pojmenoval tuto vůni podle ostrovu Kypr (francouzsky Chypre), kde trávil svoji obvyklou letní dovolenou. Základní složkou vůně je větvičník (dubový mech), bergamot, labdanum a obvykle také pačuli. Jedná se o sušší, dřevité a elegantní vůně [13; 14].

- Chyprově ovocná - jedná se o typickou těžkou vůni ovoce, kde dominuje broskev.
- Chyprově květinově animální
- Chyprově květinová - obsahuje prvky gardénie a růže.
- Chyprově svěží
- Chyprově zelená - používají se prvky vonící po trávě nebo listech a dále také prvky dřevo-mech a jehličí.
- Chyprově dřevitá - vonnými prvky je santalové dřevo, pačuli a cedr.
- Chyprově juchtová (kůže)
- Chyprově tabáková - obsahuje prvky kořenité a bylinné.
- Chyprově jehličnatá - obsahuje vonné látky získávané ze dřeva a jehličí.

4.1.4 Fougérova vůně

Fougérova vůně je se takřka bez výjimky určena pro pány. Typickými složkami jsou levandule a kumarin. Název skupiny pochází z francouzského slova a znamená kapradí. Historie této skupiny sahá až do 19. století, kdy vznikla první kompozice zvaná Fougère Royale, v překladu královské kapradí [13; 14].

- Fougervě svěží - hlavní složkou je levandule, která je dále obohacena kořeněnými aromáty, pikantními bylinami a svěží vůní dřeva.
- Fougervě květinová – složky tvoří pomerančový květ, brambořík a konvalinka, které dodávají této skupině typickou květinovou vůni.
- Fougervě dřevitá - moderní syntetické látky vonící po ambře a vzácných dřevech.
- Fougervě sladká (ambrová).

4.1.5 Citrusové vůně

Svěží, šťavnatá vůně s výraznou citrusovou složkou jakými jsou pomeranč, bergamot, citron a limeta. Citrusové parfémy bývají označovány jako unisexové, tj. vhodné pro obě pohlaví. Často se kombinují citrusové tóny s dřevitými, kořeněnými nebo květinovými [14].

- Citrusově květinová
- Citrusově fantazijní
- Citrusově zelená

4.1.6 Levandulové vůně

Tato vůně je vysoce specifická, je to svěže kořeněná vůně obsahující levanduli v kombinaci s kořením [14].

- Levandulově svěží - neobsahuje další komponenty, k výrobě se používá čistá levandulová vůně.
- Levandulově kořeněná - kořeněná varianta s vůní jehličí.

4.1.7 Mošusové vůně

Mošusové vůně mohou být univerzální, a proto mohou být použity ve všech kategoriích, tj. pro ženy i pro muže [14].

4.2 Pyramidový systém vůní

Výroba většiny parfému pro komerční účely se provádí podle pyramidového (třívrstvého, klasického) systému, který sděluje základní informace o rostlinných ingrediencích. Běžně nejsou uvedeny všechny tóny parfému, neboť ty obsahují v průměru 50-100 složek, některé dokonce až 600 složek.

Použijeme-li absolut, znamená to, že parfém obsahuje přírodní ingredience mimořádných hodnot, a proto se tento parfém stává dražší. Odstupňováním vůní došlo k základnímu rozdělení na svrchní tón, střed a bázi [6].

Svrchní tón (hlava, odstupující tón)

Jedná se o první dojem z parfému, který je vnímán bezprostředně po aplikaci (1-5 minut); je to nejtěkavější část parfému. Vůně trvá chvíli, ne déle než minutu. Mají slabší fixační vlastnosti. Jeho úkolem je upoutání pozornosti, dát první harmonický dojem a zároveň připravit na úvod do další kompozice - srdce.

Střední tón (srdce)

Střední tón následuje první vůni a představuje podstatnou část parfému, tzv. buket, který vytlačuje základní vůně umocněné bázovými tóny při chemické reakci kůže s parfémem. Tyto kompozice můžeme vnímat za několik minut a trvají více jak 1 hodinu.

Spodní tón (bázový, jasný tón)

Spodní tón se objeví po vyprchání srdeční kompozice a jedná se o nejvíce stabilní a trvalé látky, nejdéle vonící, tzn. i nejdéle se odpařující. Jsou vnímány již po 30 minutách od aplikace parfému a setrvávají až 24 hodin. Mají naladit a vytvořit harmonické spojení s kůží a zafixovat parfém [6; 15].

4.3 Výroba parfému

Sestavování parfému se často přirovnává k tvorbě hudební skladby, a proto se i v parfumerii setkáme s termíny jako je například tón, akord, harmonie, které běžně nacházíme v hudbě. Na začátku každé práce parfuméra je důležité vědět, jakou konečnou vůni chceme získat; poté parfumér pracuje s vonnými látkami a dokonalým čichem, tak jako hudební skladatel pracuje s tóny a sluchem. Oba při své práci využívají své fantazie a také zkušeností.

Jednotlivé vonné látky se nejprve zkouší nanesením na testovací papírky, což jsou proužky savého neklíženého papíru, které se hodnotí čichem. Následně parfumér zkouší kombinovat jednotlivé vůně dohromady s ostatními vůněmi. Vybrané vonné látky se pak v co největším počtu různých kombinací naváží na přesných vahách. Takto vznikají základní vonné akordy, jejichž vůně se opět porovnávají za použití testovacích papírků. Posuzuje se počáteční vůně směsi a změny její vůně v průběhu odpařování. Po sestavení základního akordu, který je určujícím prvkem, následuje další fáze, při níž se akord rozvíjí a obohacuje se o další látky. Konečná vůně parfému je ovlivňována fantazií parfuméra, požadavky zákazníka, typem a druhem konečného výrobku a samozřejmě cenovým limitem.

Tak jako v jiných oborech i v parfumerii se staví na základech vybudovaných předchůdci. V pánských kompozicích se obvykle používají prvky kořenné, dřevité, juchtové a fougérové, zatímco dámské kompozice se vyznačují květinovými komplexy, sladce balzamickými, jemně cypřišovými nebo mošusovými základními akordy [6].

4.4 Rozdělení vonných produktů

Parfémy jsou vyráběny v několika různých koncentracích, z nichž každá má své výhody. Základní rozdělení je na parfémy (Eau de Parfum), toaletní vody, kolínské vody a další doprovodné produkty (tuhý deodorant, sprchové gely a další) [15].

4.4.1 Rozdělení parfému dle koncentrací

Parfém (extrakt)

Obsahuje nejvyšší koncentraci vonných složek, tj. 15 - 30 % vonného extraktu rozpuštěného ve vysoce kvalitním 96% alkoholu. Parfém se vyrábí v menším objemu, 7,5 až 15 ml, a to z důvodů silné a vysoké koncentrace. Náklady na výrobu parfému jsou vysoké a z toho se odvíjí i samostatná cena parfému. Vysoká cena je však kompenzována intenzivním a trvanlivým složením vůně, což zaručuje vysoký a dlouhotrvající efekt.

Parfémová voda (Eau de Parfum)

Patří mezi nejpobulárnější produkt, protože má ideální poměr mezi kvalitou a cenou. Koncentrace vonných složek je stále poměrně vysoká, tvoří ji 10-20 % extraktu v 85-90% alkoholu. Parfém je dostupný v 30, 35, 50 nebo 75 ml a je doplněn rozprašovačem.

Toaletní voda (Eau de Toilette)

Obsahuje 4 - 10 % vonných složek rozpuštěných v 80 až 90% alkoholu. Toaletní voda je vhodná pro denní použití, protože neobsahuje vysoké koncentrace vonných složek, čímž ztrácí ve srovnání s parfémem a parfémovou vodou, které se pro změnu doporučují na večerní nošení. Zvláště oblíbené jsou toaletní vody u pánů, avšak setkáme se s nimi i u žen.

Kolínská voda (Eau de Cologne)

Koncentrace vonných složek je kolem 3 až 5 % rozpuštěných v 70% alkoholu.

Voda po holení (After Shave)

Koncentrace je nižší než 3 % v alkoholu. Voda po holení by měla být použita před aplikací parfému nebo toaletní vody a neměla by být zaměňována [15].

4.4.2 Rozdělení parfému dle chemického složení

Parfémy lze považovat za třídičnou směs chemických látek. První část je tvořena estery, aldehydy nebo aromatickými sloučeninami, které se přirozeně vyskytují v přírodě. Druhou část parfému tvoří pomalu těkavé rozpouštědlo, které zajišťuje postupné uvolňování parfému do ovzduší. Může to být například aceton nebo ethanol, který zároveň slouží jako konzervační látka parfému. Třetí část parfému tvoří stabilizátory a plnidla. Vonné látky získáváme:

- Synteticky – kumarin syntetizován z terpenů.
- Rostlinné zdroje – kůra, květiny, ovoce, pryskyřice, semena, listy.
- Živočišné zdroje – ambra, cibetka, včelí vosk a med, pižmo, kůže [15].

5 ROZDĚLENÍ VONNÝCH LÁTEK

Téměř až do konce 19. století se vůně připravovaly výhradně ze směsí vonných olejů extrahovaných z rostlin. Je však známo, že se používaly i živočišné příměsi. Vůně parfému získáme převážně z květů, avšak i z dalších částí rostlin můžeme získat vonné látky; jedná se například o plody (muškátový ořech, vanilka), kůru plodů (pomeranč, citrón), kořeny (kosatec), dřevo (kafrovník), nerozvitá poupata (hřebíček) a jiné. Z živočišné říše známe jen nepatrný počet vonných látek, které slouží jako vynikající fixátory parfému a mají udržet dlouhotrvající vůni. Mezi syntetické vonné látky patří všechny uměle vyrobené látky, které se nevyskytují v přírodě [11].

5.1 Vonné látky rostlinného původu

Jako rostlinné vonné látky se označují směsi, které se získávají vhodným technologickým postupem přímo z rostlin. Patří sem zejména silice (éterické oleje), extrakty, šťávy a dřeně. Tyto vonné látky mají své sídlo v olejových či siličných žlázách, které nalezneme v květech, plodech rostlin a řidčeji v kůře nebo dřevě.

Rostlinné vonné látky se nazývají éterické oleje neboli silice. Silice obsahují uhlovodíky a kyslíkaté složky, které řadíme do skupiny terpenů. Dále jsou v silicích přítomny také aromatické sloučeniny a řidčeji alifatické sloučeniny, které mají ve své struktuře kyslík, síru a dusík. Uhlovodíky jsou složky, které jsou pro vůni méně důležité, protože zhoršují jejich vydatnost, rozpustnost a stabilitu. Kyslíkaté složky obsahující dusík nebo síru jsou naopak velmi důležité, protože jsou nositeli vůně.

V parfumerii mají mimořádný význam i další produkty získávané z rostlin např. balzámy, pryskyřice a klejopryskyřice. Tyto produkty našli v parfumerii své místo jako ustalovače vonných kompozic. Balzámy jsou produkty vylučované rostlinou, nejčastěji stromem. Jedná se o viskózní tekutiny až polotuhé hmoty, které jsou rozpustné v lihu. Viskozita balzámu se zvyšuje a rozpustnost klesá se stářím rostliny. Pryskyřice jsou pevné amorfni výměšky rostlin (keře a stromy) obvykle zakalené jemně rozptýlenou vodou. Typické pro ně je, že jsou téměř bez vůně. Klasickým představitelem je kalafuna. Klejopryskyřice jsou vylučovány rostlinami typu myrha, olibanum, benzoe [16].

5.1.1 Druhy izolace vůní

Technologické postupy, kterými získáváme směsi vonných látek, závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech izolovaných vonných látek. Rozeznáváme tři základní postupy izolace rostlinných vonných látek.

5.1.1.1 Lisování

Lisování se většinou využívá k získávání vonných olejů z vnější vrstvy kůry (flavedo) citrusových plodů. Silice citrusů jsou velmi citlivé, již při teplotě 100°C podléhají zkáze a nedají se proto získávat destilací s vodní parou. Tyto silice se získávají studenou cestou. Postupuje se tak, že citrusové plody se ve zvláštním stroji ostrouhají, tenkým proudem vody se stroužky kůry odplaví a po scezení se lisují. Z vody a vylisované šťávy se na odstředivce oddělují silice. Takto získané silice jsou mnohem lepší jakosti než silice extrahované nebo destilované [16].

5.1.1.2 Destilace vodní parou

K nejběžnějším postupům pro izolaci silic patří destilace vodní parou, která podle způsobu provedení může být trojí:

Destilace, při níž se materiál vaří s vodou

Aparatura se skládá z destilačního kotle, který se naplní rostlinným materiálem a zalije se vodou. Destilační kotel se zpravidla zahřívá přímým ohřevem.

Destilace parou bez odděleného zdroje páry

V tomto případě je destilační kotel rozdělen děrovaným dnem na dvě části. Spodní, menší část je určena k vyvíjení páry. Vznikající pára prochází přes děrované dno do druhé větší části, kde se nachází materiál určený k destilaci. Destilační kotel je také vyhříván přímým ohřevem.

Destilace s odděleným zdrojem páry

Prakticky celý destilační aparát je naplněn rostlinným materiálem, který se vaří pomocí vodní páry. Vodní pára je vyráběna odděleně ve vyvíječi páry a následně je přiváděna trubkou na dno kotle. Destilace s odděleným zdrojem páry je z uvedených metod nejpoužívanější. Při tomto způsobu destilace se nemůže připálit rostlinný materiál, ani látky vyluhované vodou, jako se tomu často stává při prvních dvou způsobech výroby. Další výhodou je také to, že lze využít jednoho zdroje páry pro několik destilačních aparátů, a tím se uspoří palivo a pracovní síly [16].

5.1.1.3 Extrakce

Touto metodou získáváme přírodní vonné látky při provozní teplotě obvykle podstatně nižší než při destilaci silic vodní parou. Extrahované silice jsou hnědě nebo zeleně zbarveny a jejich vůně je intenzivnější než silice vyrobené destilací vodní parou. Provozní náklady na extrakci jsou však podstatně vyšší, a proto se extrakce používá téměř výhradně k výrobě silic z květů. Od toho se odvíjí i samotná cena takto připravených silic.

V současné době se používají dva způsoby extrakce. Při prvním z nich se silice extrahují tuky za studena, kdy se prakticky jedná o adsorpci silic na tuk. Tuk se nanáší v tenké vrstvě na obě strany skleněných desek uchycených v dřevěných rámech. Na vrstvy tuku se nasypou květy určené k extrakci a rámy se položí na sebe. Květy jsou ze zdola i shora obklopeny tukem, který pohlcuje vypařující se silice. Tento výrobní postup se nazývá enfleurage. Tuku, který je nasycen silicí se říká pomáda a označuje se číslem udávajícím počet násad květů, kterých bylo použito. Pomáda zcela nasycená silicí se následně vyluhuje ethylalkoholem ve speciálních nádobách zvaných batteuse. Vonné látky přejdou z tuku do alkoholu; tento alkoholický výluh se vymrazí, zfiltruje a takto upravená směs se zbaví rozpouštědla oddestilováním ve vakuu. Odstraněním alkoholu vznikne absolutní silice neboli absol, která je velmi dobře rozpustná v alkoholu. Při extrakci za normální teploty lze použít místo tuku oleje, nejlépe olivového, v němž se květy za míchání extrahují, poté se odstředí a znovu se do oleje nasadí další šarže čerstvých květů. Rostlinný olej se po nasycení zpracovává obdobně jako pevné tuky.

Druhý způsob extrakce je extrakce květů těkavými rozpouštědly, zpravidla lehkým benzínem, petroletherem nebo benzenem. Používají se nejrůznější typy extraktorů, někdy seřazených za sebou do baterií. Ve velkých výrobních firmách se zavádějí kontinuální extraktory, případně se pro zlepšení extrakčních efektů využívá ultrazvuku. Roztok vzniklý extrakcí květů rozpouštědlem se nazývá miscela, z níž po odpaření rozpouštědla zůstane konkrétní silice tzv. konkret, který obsahuje kromě vonných látek také vosky. Tyto konkrétní silice se zpracovávají na silice absolutní.

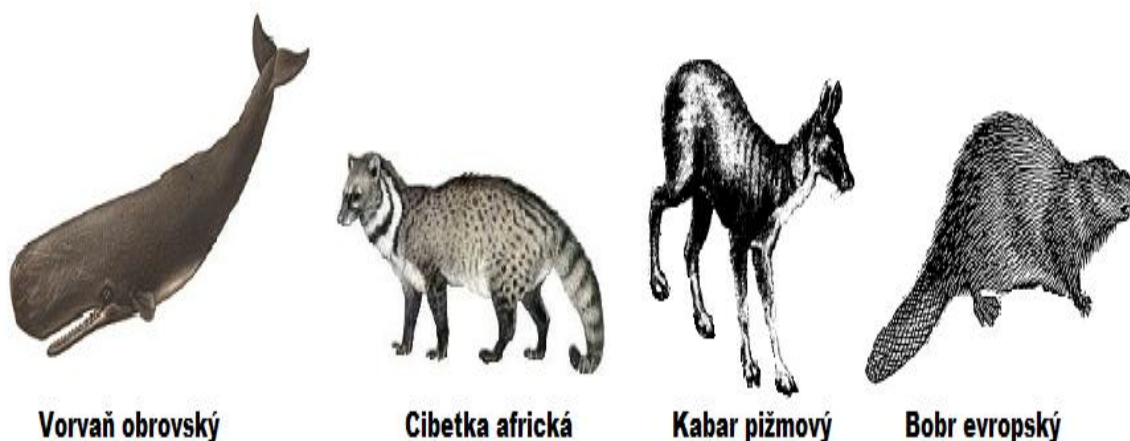
Provádí se to tak, že konkret se rozmíchá v teplém ethylalkoholu (asi 50°C), směs se nechá vychladnout a vymrazí se. Vyloučené látky se odfiltrují, filtrát se zpracuje na absolutní silici stejným způsobem jako tomu je u pomád [16].

5.2 Vonné látky živočišného původu

Vonné látky živočišného původu jsou velmi důležitými surovinami pro výrobu parfému, zejména proto, že dodávají voňavkám tzv. animální notu. Současně tyto látky působí jako fixátory a dodávají parfémům hluboký, sladký a jemný tón.

Při výrobě vonných kompozic se nepoužívá přirozených živočišných látek, nýbrž vždy jejich extraktů a to ve formě tinktur nebo resinoidů. Živočišné suroviny obsahují určité množství balastních, těžko rozpustných látek, které se rozdělí při extrakci. Je známo, že vůně z živočišných extraktů dosahují největší intenzity až při výrobě a hlavně při zrání tinktur. Hlavními složkami animálních vonidel jsou makrocyclické ketony, které mají skutečně vynikající fixační a vonné vlastnosti.

Vonné látky produkuje řada živočichů, např. ondatra, aligátor, zebu, pekari, brouk skarab a mnozí jiní. Ovšem širokého použití dosáhly pouze čtyři druhy přirozených animálních vonných látek, a to ambra, mošus, cibet a kastoreum [16].



Obrázek 4: Živočichové produkující živočišné vonné látky [17; 18; 19; 20]

5.2.1 Ambra

Ambra je voskovitá hmota s bodem tání asi 50°C. Vzniká jako patologický produkt v zažívacím traktu vorvaně, který ji někdy vyvrhne. Tato hmota bývá vzácně nalezena na pobřeží jižních moří (Nový Zéland, Východní Indie, Indonésie a Západní i Jihozápadní Afrika). Mnohem více ambry se však získává při zpracování ulovených vorvaňů. Přirozená ambra v čerstvém stavu nevoní. Ambra obsahuje triterpenický alkohol ambrein, v množství od 25 do 45 %. Důvodem, proč se ambrová vůně uvolňuje teprve při výrobě tinktury je ten, že ambrein se štěpí na ambreinolid a dihydro-gama jonon. Tyto dvě látky jsou hlavními vonnými principy ambry, jak ji známe v parfumerii. V současné době se ambreinolid a dihydro-gama jonon připravují také synteticky a jsou podstatou různých preparátů nabízených jako náhrada pravé ambry [6; 16].

5.2.2 Cibet

Cibet je výměšek žlázy samce i samičky z rodu cibetkovitých. Žláza se nachází poblíž pohlavního ústrojí. Čistý cibet je běložlutá, tukovitá hmota, na vzduchu hnědnoucí. Jedná se o velmi intenzivní vůni, která se při velkém zředění stává příjemně vonící. Hlavním dodavatelem cibetu je

Afrika, odkud se obvykle dodává napěchována v rozích zebru. Surový cibet se rafinuje extrakcí alkoholem nebo jinými rozpouštědly. Následně se alkoholický extrakt upravuje na tinkturu s množstvím okolo 3 % extraktivních látek. Tuto tinkturu můžeme po uležení přímo používat. Hlavními vonnými složkami cibetu je makrocyclický nenasycený keton cibeton, skatol a mastné kyseliny [16].

5.2.3 Mošus

Jedná se o drobná zrnečka pocházející ze zvláštních váčku umístěných mezi pohlavním a řitním otvorem samců kabara pižmového žijícího především v oblasti Himálají a Tibetu. Na trhu se objevují dva druhy mošusu a to tonkinský a sibiřský. Tonkinský mošus je více ceněný a je pokládán za jemnější. Proces, jakým se získává mošus je následující. Do obchodu přicházejí sušené, chlupy porostlé váčky vejčitého tvaru, asi 5 až 8 cm dlouhé. Ty se rozřezou a pouze jejich hnědý, zrnitý obsah se zpracovává stejným způsobem jako je tomu u cibetu. Mošus se nejčastěji roztírá s trochou potaše a následně se extrahuje do ethylalkoholu. Běžně se vyrábí 3% tinktura, která se po uležení používá jako fixátor do jemných parfémových kompozic. Hlavními vonnými složkami mošusu je muskon a skatol, který bývá v praxi nahrazován makrocyclickými laktony nebo estery [16].

5.2.4 Kastoreum

Kastoreum je látka, kterou vyměšují bobři a shromažďují ji v ústrojí, které se skládá ze dvou hruškovitých váčků o celkové hmotnosti asi 100 g, přičemž každý váček by měl obsahovat až 80 % látek rozpustných v etylalkoholu. Hlavními vonnými složkami kastorea jsou deriváty fenolu, které zřejmě pocházejí z rostlinné potravy, především kůry stromů. Na trhu se poměrně málo vyskytuje preparát s kastorovou notou, důvodem je menší použití v praxi na rozdíl od jiných živočišných přísad [16].

5.3 Syntetické vonné látky

Hlavní podíl mezi surovinami aplikovanými v moderní parfumerii tvoří kromě přírodních vonných látek i uměle vyráběné vonné látky. Tyto látky mají podobné vonné vlastnosti jako přírodní vonné látky, avšak odlišují se strukturou. Mezi syntetické vonné látky patří sloučeniny prakticky všech známých vonných typů, tj. např. látky identické s látkami v přírodě se běžně vyskytujícími, a to jak rostlinného, tak také živočišného původu a zejména sloučeniny uměle vytvořené chemickou syntézou, které se v přírodě nevyskytují. Jedná se zejména o látky aldehydické, éterové, alkoholové a polycyclické organické sloučeniny.

Vonné látky jsou obvykle ve své matrici zastoupeny v nízkých koncentracích (ppm nebo až ppb) a tvoří široké spektrum polarit, rozpustnosti a těkavosti. Kromě toho jsou tepelně stálé a mají stálé pH. Matrice obsahující vonné látky mohou být velmi složité, což má za následek nelehkou izolaci těchto látek a proto je zapotřebí využít pro jejich identifikaci více analytických metod. Hlavní příčinou vzniku syntetických vonných látek byla nedostatečnost vonných zdrojů z přírody, vznikly na základě uspokojení poptávky trhu. Velmi specifickou skupinu syntetických vonných látek tvoří tzv. musk sloučeniny neboli syntetické analogy pižma [16].

6 SYNTETICKÉ MUSK SLOUČENINY

Mošusové sloučeniny neboli musk sloučeniny jsou přírodní i umělé vonné látky. Pokud mluvíme o přírodních musk sloučeninách, myslíme tím sloučeniny živočišného původu, konkrétně výměšky kabara pižmového. Právě od tohoto přírodního mošusu byl odvozen název musk sloučenin, které se vyznačují svoji typickou pižmovou vůní. Přírodní mošusové látky jsou však velmi vzácné a cenné, což je také hlavní důvod, proto jsou stále častěji v parfumerii a kosmetickém průmyslu nahrazovány syntetickými vonnými látkami, jejichž výrobní cena je podstatně nižší. Syntetické vonné látky tvoří spektrum chemicky definovaných různorodých látek, které se sice odlišují v chemické struktuře, ale spojuje je typická vzácná vůně. Jejich zástupce lze nalézt téměř ve všech skupinách organických látek. Musk sloučeniny našly své využití především jako vonné složky produktů určených k osobní péči, mýdel, kosmetiky, detergentů, průmyslových i domácích čistících a mycích prostředků. Jedná se o významnou surovinu v parfumérském průmyslu, která je žádaná pro svoji schopnost fixace a ucelení vonné kompozice. Vzhledem ke stále rozšířenějšímu používání syntetických musk sloučenin došlo k jejich průniku do všech složek životního prostředí. Pronikání syntetických musk sloučenin, případně jejich bioaktivních metabolitů do složek ekosystému představuje skutečný problém, protože se zde akumulují a působí toxicky na organismy, zvláště v akvatickém prostředí [21; 22; 23].

6.1 Fyzikálně chemické vlastnosti musk sloučenin

Jedná se o semivolatilní organické látky s lipofilním charakterem, které se velmi dobře rozpouštějí v organických rozpouštědlech a tucích. Naopak jejich rozpustnost ve vodě je z důvodu jejich nepolárního charakteru nízká. Velmi dobře se adsorbují, procházejí buněčným materiálem a také se díky svým vlastnostem dobře bioakumulují. Některé musk sloučeniny prokazují odolnost vůči tepelné degradaci, fotodegradaci a biodegradaci. Molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 200-300 u polycyklických a nitromusk sloučenin. Patří mezi POPs (perzistentní organické polutanty) a dále mezi tzv. PCP (personal product care) [24; 25].

Musk sloučeniny dělíme podle struktury do 4 skupin:

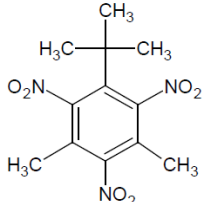
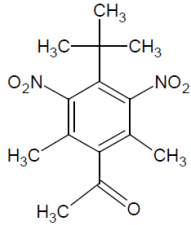
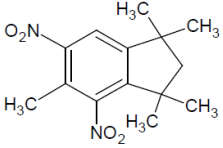
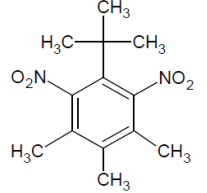
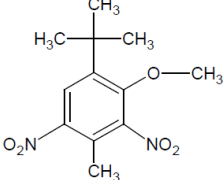
- Nitro musk sločeniny
- Polycyklické musk sloučeniny
- Makrocyklické musk sloučeniny
- Nové (lineární) musk sloučeniny

6.1.1 Nitromusk sloučeniny

Nitromusk sloučeniny tvoří nejstarší skupinu syntetických umělých vonných látek. Jedná se o nitroderiváty benzenu se dvěmi nebo třemi substituovanými skupinami, kterými může být například alkyl, keto nebo methoxy skupina.

Éra nitromusk sloučenin započala objevením Baurova pižma na konci 19. století. Baurovo pižmo bylo objeveno náhodou, když se Albert Baur pokoušel zvýšit účinnost výroby trinitrotoluenu, a to při Friedel-Craftsově alkylaci tritolu s tert-butyhalogenem. V následujících letech byly procesem derivace z této sloučeniny syntetizovány další aromatické nitromusk sloučeniny, které dokázaly svými vlastnostmi z velké části nahradit přírodní musk sloučeniny. Tyto uměle vytvořené vonné látky měly stejnou vůni jako přírodní musk sloučeniny, a to navzdory tomu, že jsou strukturně velmi odlišné. Velký rozmach zaznamenaly tyto sloučeniny v počátku své výroby, především díky své nízké ceně, velmi dobré fixační vlastnosti a obecné dostupnosti. Pro svou příjemnou vůni našly použití jako běžné složky mýdel, pracích prášků a čisticích prostředků. Od roku 1983 se mírně snížila jejich produkce výroby, zejména z důvodu zprávy o fotoalergických reakcích, které byly způsobeny musk ambrettem. V roce 1981 byly poprvé detekovány sloučeniny musk xylen a musk keton ve vzorcích ryb z Japonské řeky Tama. O dva roky později byl musk xylen identifikován ve vzorcích ryb, a to ve Spojených státech amerických. V důsledku toho začal být v různých zemích prováděn systematický výzkum a byla provedena řada monitorizačních studií, zahrnujících i analýzy mateřského mléka. V mateřském mléce byla prokázána přítomnost musk xyleny, musk ketonu a v malém množství také musk ambrette a musk moskeny. Za účelem zjištění potenciálních zdrojů kontaminace obsahujících nitromusk sloučeniny byla v Německu zpracována studie, v rámci které byly sledovány tyto analyty v levné kosmetice a detergentech vyráběných v Německu. Nejčastěji se ve vzorcích vyskytoval musk keton a musk xylen. Bylo zjištěno, že 55 % musk ketonu obsahovala vyšetřovaná levná kosmetika, zatímco musk xylen se nacházel v množství 41,5 % převážně v detergentech. Na základě těchto poznatků byly nitromusk sloučeniny podrobeny mnoha ekotoxikologickým a toxikologickým testům. U některých z nich již byla v některých zemích zastavena výroba, a to vzhledem k jejich prokázané toxicitě a karcinogenitě. V současné době je jejich množství v životním prostředí pravidelně sledováno. Mezi nejznámější nitromusk sloučeniny patří musk keton, musk xylen, musk ambrette, musk tibeten a musk mosken [25; 23; 26].

Tabulka 1: Příklady zástupců nitromusk sloučenin [27; 28; 29]

Triviální název	CAS	Empirický vzorec	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	Strukturní vzorec
Musk xylen	81-15-2	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₆	297,26	
Musk keton	81-14-1	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₅	294,3	
Musk moskene	116-66-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	278,3	
Musk tibetene	145-39-1	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄	266,3	
Musk ambrette	83-66-9	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₅	268,3	

6.1.2 Polycyklické musk sloučeniny

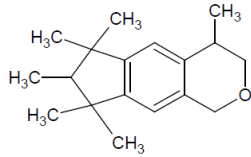
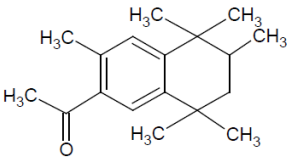
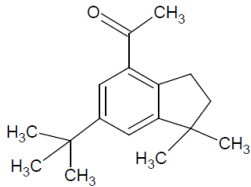
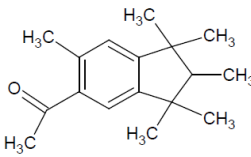
Další skupinou syntetických vonných látek jsou polycyklické musk sloučeniny. Tyto sloučeniny můžeme dále podle jejich struktury rozdělit na deriváty indanu, tetralinu, kumarinu a tricyklické sloučeniny. Z hlediska ekologického nepředstavují takové nebezpečí pro životní prostředí jako nitromusk sloučeniny; hlavním důvodem je nepřítomnost nitro skupiny. V porovnání s nitromusk sloučeninami jsou odolnější vůči alkáliím a jsou také stálější na světle; v neposlední řadě je důvodem také to, že jejich syntéza je levnější. Své využití našly převážně v kosmetických přípravcích, produktech osobní hygieny a v detergentech.

Polycyklické sloučeniny se začaly objevovat po roce 1950. Prvním ze syntetizovaných sloučenin této skupiny byl 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-dihydroindan, zvaný Phantolid (AHDl). Dále můžeme do této skupiny zařadit 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalene, s názvem Tonalid (AHTN); 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyrane zvaný Galaxolid (HHCB); 4-acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butyl-dihydroindene s názvem Celestolid (ADBI) a v neposlední řadě 5-acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-isopropyl-dihydrindene zvaný Traseolid (ATI).

Mezi nejvýznamnější a nejpoužívanější zástupce řadíme Galaxolid (HHCB) a Tonalid (AHTN). Na počátku roku 1970 se HHCB používalo ve větším množství než AHTN, především díky nižší ceně výroby; zanedlouho se však AHTN stalo cenově stejně dostupné jako HHCB. Ročně se v USA a také v Evropě spotřebuje 1500 tun AHTN a 3800 tun HHCB. Tato produkce představuje 95 % celkové spotřeby polycyklických musk sloučenin. HHCB a AHTN se využívají jako vůně v mnoha produktech denní potřeby, a to od mycích a čisticích prostředků až k produktům osobní péče. Díky jejich nízké biodegradabilitě a nízké tendenci se bioakumulovat jsou dnes používány v průmyslu. Snížení produkce nitro musk sloučenin znamenalo v letech 1987-1996 zvýšení produkce polycyklických musk sloučenin.

Roku 1994 se však objevily první zmínky o přítomnosti polycyklických musk sloučenin ve vzorcích ryb, následně, a to v roce 1995 byly detekovány také u člověka, ve vzorcích mateřského mléka a tuku. V současné době patří polycyklické musk sloučeniny mezi potenciálně nebezpečné a začaly být kontrolovány ve složkách životního prostředí, stejně jako nitromusk sloučeniny [25; 24].

Tabulka 2: Příklady zástupců polycyklických musk sloučenin [27; 28; 29]

Triviální název	CAS	Empirický vzorec	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	Strukturní vzorec
Galaxolide	1222-05-5	C ₁₈ H ₂₆ O	258,4	
Tonalide	1506-02-1	C ₁₈ H ₂₆ O	258,4	
Celestolide	13171-00-1	C ₁₇ H ₂₄ O	244,4	
Phantolide	15323-35-0	C ₁₇ H ₂₄ O	244,4	

6.1.3 Makrocyclické musk sloučeniny

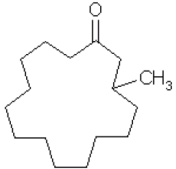
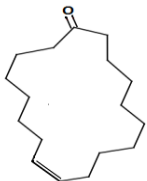
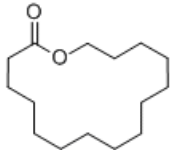
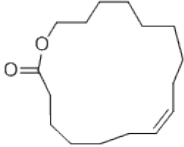
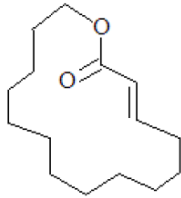
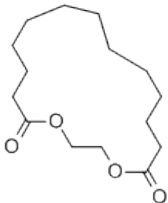
První zmínka o makrocyclických sloučeninách se objevila v první polovině 20. století. Chemik Leopold Ruzicka objevil v roce 1926 ve výměšku kabara pižmového látku, která způsobuje typickou mošusovou vůni. Ještě tentýž rok tuto sloučeninu uměle syntetizoval a pojmenoval ji podle struktury jako 3-methylcyclopantandecan-1-on. Za tento objev získal v roce 1939 Nobelovu cenu za chemii.

Po tomto průlomu ve vývoji makrocyclických sloučenin, byly syntetizovány další sloučeniny vyznačující se pižmovou vůní. Následně byly detekovány v přírodních materiálech, byla objasněna jejich struktura a na základě těchto faktů byl popsán postup jejich syntézy. Závěrem bylo zjištění, že přírodní makrocyclické sloučeniny živočišného původu jsou povahou ketony a látky rostlinného původu jsou povahou laktony.

Rovněž bylo zjištěno, že makrocyclické musk sloučeniny obsahují 15-ti až 17-ti čtené cykly obsahující ketonovou nebo laktonovou skupinu a jejich intenzita a typ vůně je ovlivňován velikostí kruhu. Vůně 14-ti čteného kruhu atomů vykazuje slabší intenzitu, zato sloučeniny s 15-ti až 16-ti čteným kruhem mají silnou pižmovou vůni. Makrocyclické musk sloučeniny jsou velmi žádané v průmyslu, především díky jejich stabilitě na světle, odolnosti vůči alkáliím, velmi dobrým fixačním vlastnostem, trvanlivosti a intenzitě vůně v porovnání s nitromusk a polycyclickým sloučeninám. Další jejich velkou výhodou je šetrnost k životnímu prostředí. Nevýhodou však je jejich vysoká cena, což je prozatím hlavní důvod, proč makrocyclické musk sloučeniny ještě zcela nenahradily nebezpečnější nitromusk a polycyclické musk sloučeniny. Neustále se proto ověřují a zkoušejí nové postupy k vytvoření nových typů musk sloučenin pro průmyslové použití, které nebudou tak finančně náročné. V roce 1996 tvořily makrocyclické sloučeniny pouze cca 5 % celkové spotřeby musk sloučenin, v budoucnu se však očekává větší produkce těchto látek z důvodu klesající ceny, což je vhodným stimulem ke zvýšení používání těchto musk sloučenin.

Syntéza makrocyclických sloučenin je velmi obtížná a probíhá v několika krocích. Může být rozdělena na ketony, diketony, laktony, oxalaktony, dilaktony, ketolaktony a estery. Jedním z nejznámějších je ethylen brassylát, který se vyrábí synteticky a jeho roční produkce činí okolo 300 tun. Jedná se o nenákladnou sloučeninu, především díky její snadné syntéze a nízké ceně základního materiálu. Další finančně nenákladnou sloučeninou typu makrocyclické musk sloučeniny je Habanolid a jeho nenasycená verze Exaltolid [25; 30; 23].

Tabulka 3: Příklady zástupců makrocyclických musk sloučenin [27; 28; 29]

Triviální název	CAS	Empirický vzorec	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	Strukturní vzorec
Muscone	541-91-3	C ₁₆ H ₃₀ O	238,4	
Civettone	542-46-1	C ₁₇ H ₃₀ O	250,4	
Exaltolide	106-02-5	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240,4	
Ambrettolide	7779-50-2	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252,4	
Habanolide	34902-57-3	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238,4	
Ethylene Brassylate	105-95-3	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270,4	

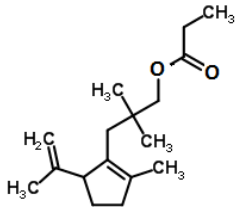
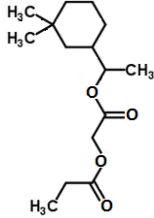
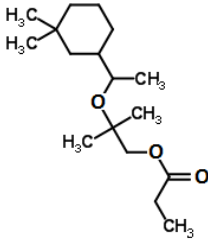
6.1.4 Nové (lineární) musk sloučeniny

Lineární musk sloučeniny, známé také jako cykloalkyl estery nebo alicyklické sloučeniny, jsou poměrně nedávno objevenou skupinou látek, která se od ostatních musk sloučenin odlišuje zejména svojí strukturou. Hlavním důvodem vývoje lineárních musk sloučeniny, byla potřeba nahrazení nitromusk a polycyklických musk sloučenin, které nejsou zrovna příznivé pro životní prostředí a také makrocyclických musk sloučenin, které sice neškodí mnoho životnímu prostředí, ale jsou finančně příliš nákladné.

V roce 1975 syntetizovali Hoffmann a von Fraunberg světle žlutou kapalinu, vyznačující se ovocnou vůní připomínající jahodové aroma. Tuto pojmenovali komerčním názvem Cyklomusk. V roce 1990 byl z této sloučeniny izolován Helvetolid, což je derivát cyklohexanu, který se vyznačuje rovněž ovocnou vůní, ale spíše připomíná hruškové aroma. Další důležitou sloučeninou ze skupiny lineárních musk sloučenin je Romandolid, který svojí vůní připomíná nitromusk sloučeniny, konkrétně musk ambrette.

V současné době je produkováno velké množství lineárních musk sloučenin s nejrůznější strukturou, o kterých však dosud neexistuje dostatek informací. Proto jsou stále častěji zájmem mnoha odborníků, kteří chtějí vlastnosti této nejméně prozkoumané skupiny musk sloučenin lépe prostudovat a především objasnit jejich osud, vliv a chování v životním prostředí [31; 32].

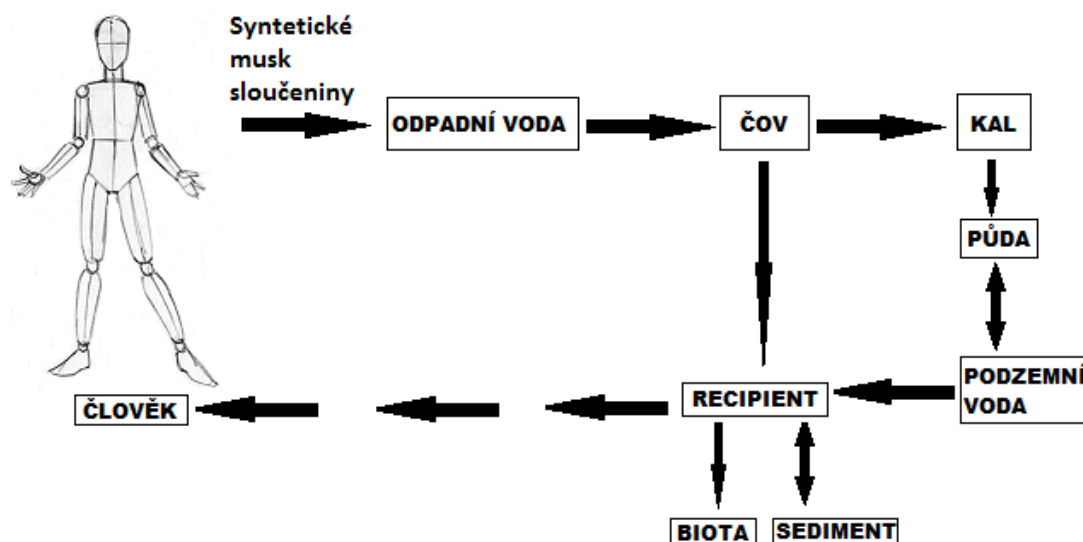
Tabulka 4: Příklady zástupců nových (lineárních) musk sloučenin [27; 28; 29]

Triviální název	CAS	Empirický vzorec	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	Strukturní vzorec
Cyklomusk	84012-64-6	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264,5	
Romandolid	236391-76-7	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	270,4	
Helvetolide	141773-73-1	C ₁₇ H ₃₂ O ₃	284,4	

6.2 Musk sloučeniny v životním prostředí

Syntetické musk sloučeniny vstupují do životního prostředí v důsledku činností člověka. Ke kontaminaci může docházet při úniku ve výrobním procesu, dále z odpadů obsahujících tyto látky a především z odpadní vody, která může vonné látky obsahovat. Můžeme je detekovat prakticky ve všech složkách životního prostředí. Zasahují do vodního prostředí, půdy, ovzduší a dokonce také do potravního řetězce.

Odpadní voda je považována za největší zdroj kontaminace, protože právě do ní jsou splachovány čisticí, mycí a prací prostředky. Z ČOV jsou syntetické musk sloučeniny nedostatečně odstraňovány z důvodu jejich nízké biodegradace. Nemetabolizované zbytky musk sloučenin jsou kumulovány v kalech z čistíren odpadních vod a následně se dostávají spolu s vyčištěnou vodou do recipientů. Zvláštní pozornost je věnována vodním živočichům (ryby), kteří jsou vystaveni působení těchto látek. V důsledku jejich nepříznivých hodnot K_{ow} (rozdělovací koeficient oktanol-voda) dochází k jejich akumulaci v tukové tkáni živočichů. To je hlavní vstup syntetických musk sloučenin do potravního řetězce. Do organismu člověka se tyto látky dostávají přes pokožku a přes sliznici až do dýchacího ústrojí [33; 34; 22].



Obrázek 5: Jednoduché schéma průniku syntetických musk sloučenin do životního prostředí [35]

6.2.1 Hydrosféra

Syntetické musk sloučeniny detekujeme nejčastěji ve vodním prostředí, kam se dostávají právě z odpadní vody z velkých městských aglomerací a významných průmyslových podniků zabývajících se výrobou detergentů a vonných látek. Hlavním zdrojem kontaminace syntetickými musk sloučeninami je odpadní voda a čistírenský kal. Odpadní vody jsou čištěny na čistírnách odpadních vod (ČOV), kde však musk sloučeniny nelze úplně odstranit. Prečištěné odpadní vody odtékají do řek, kde dochází k sorpci musk sloučenin na organickou hmotu a dále k desorpci do ovzduší. Musk sloučeniny se dobře sorbují do sedimentů řek a přes buněčné membrány přestupují do vodní bioty, ze které se potravním řetězcem šíří do vyšších trofických úrovní [34; 36; 37; 38].

6.2.1.1 Odpadní voda

Velká část syntetických musk sloučenin se používá jako prostředky osobní hygieny, od parfému přes kosmetiku až po mycí prostředky. Tyto prostředky se po použití částečně uvolňují do odpadní vody. Zbylá část těchto látek ulpívá na těle, kde setrvávají dlouho a uvolňují dlouhotrvající vůni. Důvodem proč zůstávají na pokožce déle než ostatní vonné složky, je jejich menší těkavost. Po použití jsou syntetické musk sloučeniny unášeny prostřednictvím odpadních vod na čističku odpadních vod. Proto není žádným překvapením, že nejvyšší koncentrace musk sloučenin byly kvantifikovány právě v nečištěných odpadních vodách, především v přítocích čističek odpadních vod. Studie zabývající se koncentrací musk sloučenin v nepřečištěných odpadních vodách prokázaly, že nejvyšší naměřené hodnoty se vyskytovaly u polycyklických musk sloučenin, jejich hlavní zástupci, tonalid a galaxolid, se pohybovaly v odpadní vodě v koncentracích v řádech několika mikrogramů na litr. Musk xylen a musk keton ze skupiny nitromusk sloučenin byly v odpadních vodách detekovány v koncentracích pod jeden mikrogram na litr. Naopak další zástupci skupiny nitromusk sloučenin, musk ambrette, musk mosken a musk tibeten, nebyly v odpadních vodách detekovány. Bylo zjištěno, že po přečištění odpadních vod na čistírně odpadních vod se koncentrace syntetických musk sloučenin snížila. Odpadní vody jsou v čistírnách odpadních vod čištěny převážně procesem adsorpce na pevné částice nebo pomocí chemické degradace. V upravené vodě se koncentrace musk xyleny snížila o 82 až 95 %, musk ketonu o 50 až 81 %, HHCB o 34 až 87 % a AHTN o 60 až 86 %.

Další studie, zaměřená na stanovení syntetických musk sloučenin přítékajících a odtékajících prostřednictvím odpadní vody na čistírnu odpadních vod Brno-Modřice, byla provedena v únoru roku 2010. Mezi vyšetřovanými zástupci bylo pět zástupců ze skupiny nitromusk sloučenin (musk xylen, musk keton, musk tibeten, musk mosken, musk ambrette) a čtyři zástupci ze skupiny polycyklických musk sloučenin (galaxolid, tonalid, phantolid, tresolid). Pro izolaci vzorku byla použita metoda mikroextrakce tuhou fází (SPME). Identifikace a kvantifikace byla provedena pomocí plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Nejvíce rozšířenými zástupci byly tonalid a galaxolid ze skupiny polycyklických musk sloučenin; maximální koncentrace galaxolidu byla 2765 ng/l pro galaxolid a tonalidu 422 ng/l a ze skupiny nitromusk sloučenin musk keton (90,33 ng/l) a musk xylen (40,55 ng/l). Musk mosken a musk tibeten nebyly detekovány v žádném vzorku. Celkové odstranění syntetických musk sloučenin z čistírny odpadních vod Brno-Modřice se pohybovalo v rozmezí 37,43 až 99,99 %. Musk ambrette a musk xylen nebyly v odpadní vodě detekovány vůbec. Ze studie vyplývá, že odpadní vody vypouštěné z čistírny odpadních vod jsou hlavním kontaminantem ze skupiny syntetických musk sloučenin. Také bylo v této studii prokázáno, že polycyklické musk sloučeniny jsou mnohem více rozšířeny než toxické nitromusk sloučeniny. Zástupce galaxolid představoval nejčastěji se vyskytující musk sloučeninu v odpadní vodě, přičemž jeho koncentrace na vstupu do čistírny odpadních vod byla 8539 g/měsíc a na výstupu 3821 g/měsíc [37; 39].

6.2.1.2 Povrchová voda

Hlavním zdrojem musk sloučenin v povrchové vodě je odpadní voda odtékající z čistíren odpadních vod. Nejvyšší koncentrace musk sloučenin byly detekovány na odtoku odpadní vody z ČOV. Obsah syntetických musk sloučenin se snižuje se vzrůstající vzdáleností od ČOV, především v důsledku zředování, degradace a sorpčních jevů. To znamená, že obsah syntetických musk sloučenin v povrchové vodě závisí především na podílu odpadních vod. Syntetické musk sloučeniny, zejména tonalid a galaxolid, můžeme považovat za spolehlivé indikátory znečištění povrchových vod odpadními vodami. Koncentrace musk sloučenin v povrchových vodách jsou poměrně konstantní a nevykazují žádné sezonní výkyvy. Studie prováděné v povrchové vodě v Berlíně ukazují na to, že

nejvyšší koncentrace byly opět naměřeny u polycyklických musk sloučenin. Galaxolid se vyskytoval v množství asi 12 µg/l a tonalid v množství přibližně 6,8 µg/l. Koncentrace musk ketonu a musk xyleny byly nízké a často byly pod mezí stanovitelnosti použité metody [37].

6.2.1.3 Pitná voda

Předpisy a směrnice Evropské unie jsou velice přísné, co se týče kvality pitné vody z hlediska chemického a biologického a také organoleptických vlastností. Syntetické musk sloučeniny mohou, a to díky svým vonným vlastnostem, ovlivnit kvalitu pitné vody z hlediska organoleptických vlastností. Proto byla stanovena prahová koncentrace syntetických vonných látek, které mohou být přítomny v pitné vodě. Již relativně nízké prahové koncentrace 80 ng/l u galaxolidu a 40 ng/l u tonalidu v povrchové vodě by ovlivnily organoleptické vlastnosti vody, kdyby tato voda byla dále upravována na vodu pitnou. Detekce polycyklických musk sloučenin z takto upravené vody potvrzuje tuto hypotézu. Důležitým krokem při úpravě povrchové vody z městských oblastí na pitnou vodu je zařazení pískových filtrů do zařízení. Použití těchto filtrů vedlo ke snížení obsahu polycyklických musk sloučenin o 20 až 60 % [37].

6.2.1.4 Sediment

Sedimenty představují další riziko výskytu musk sloučenin ve vodním ekosystému. Vypouštěním musk sloučenin z ČOV do vodních recipientů dochází k jejich sorpci na říční sediment. Říční sediment má velký specifický povrch minerálních částic a obsahuje velké množství organické hmoty, což představuje ideální podmínky pro akumulaci musk sloučenin. Hlavní nebezpečí spočívá ve vzniku nebezpečných metabolitů z akumulovaných musk sloučenin, které vznikají anaerobním procesem a mohou se vyplavovat ze sedimentu do vodní bioty.

Studie zabývající se výskytem syntetických musk sloučenin v sedimentech byly prováděny v letech 1996-1999 v Německu, konkrétně v oblasti Dolního Saska. Bylo analyzováno 54 vzorků sedimentů z menších i větších řek nacházejících se v této oblasti. Polycyklické musk sloučeniny galaxolid a tonalid se až na výjimky vyskytovaly mezi detekčním limitem a 40 µg/kg sušiny. Nejvyšší naměřené hodnoty byly prokázány v sedimentech, které se vyskytovaly v blízkosti výpusti vyčištěné odpadní vody do vodního toku. Hodnoty prokázané u galaxolidu byly 900 µg/kg sušiny a 2600 µg/kg sušiny u tonalidu. Zástupci nitromusk sloučenin byly detekovány v sedimentu méně než polycyklické musk sloučeniny. Musk xylen byl kvantifikován ve vzorcích sedimentu v průměrných hodnotách ležících v rozmezí 1- 4 µg/kg sušiny. Musk keton byl sice prokázán v různých sedimentech, avšak jeho obsah se výrazně lišil, a to v závislosti na místě odebraného sedimentu. Například sediment z rybníka nacházejícího se u odtoku přečištěné vody z ČOV obsahoval 20-35 µg/kg sušiny [37].

6.2.1.5 Kal z ČOV

Kal je heterogenní suspenze anorganických a organických látek odsazených z odpadních vod, případně vzniklých při technologických procesech čištění odpadních vod. Jsou velmi bohatým zdrojem organické hmoty, základních živin a stopových prvků. Kaly z městských ČOV obsahují průměrně 60-70 % organických látek. Syntetické musk sloučeniny jsou lipofilní povahy, a proto se velmi ochotně sorbují na organickou hmotu obsaženou v čistírenském kalu. Čistírenský kal je však velmi stabilní, proto nedochází k rozkladu syntetických musk sloučenin, ale k jejich akumulaci do čistírenského kalu.

Studie zabývající se výskytem syntetických musk sloučenin ve vzorcích kalu byla prováděna v Jižní Korei. Zde bylo analyzováno šest zástupců ze skupiny syntetických musk sloučenin a pět zástupců ze skupiny nitromusk sloučenin. Analýza byla prováděna ve vzorcích kalů odebraných

z obecných čistíren odpadních vod, dále z ČOV zemědělských a farmaceutických podniků. Ze sledovaných syntetických musk sloučenin byly ve vzorcích kalu detekovány čtyři polycyklické musk sloučeniny a jeden zástupce ze skupiny nitromusk sloučenin. Jednoznačně převládajícími zástupci byly galaxolid a tonalid. Koncentrace galaxolidu se pohybovala v rozmezí 0,52 - 82 mg/kg sušiny, u tonalidu byla koncentrace v rozmezí 0,12-28,8 mg/kg sušiny, což naznačuje, že tyto dva zástupci polycyklických musk sloučenin jsou hojně používány v Jižní Korei. Výsledky naznačují, že syntetické musk sloučeniny se velmi ochotně kumulují do kalu a proto je důležité provádět pravidelný monitoring výskytu těchto vonných látek, zejména zástupců galaxolidu a tonalidu [40].

6.2.1.6 Ryby a vodní živočichové

Syntetické musk sloučeniny patří mezi všudypřítomné polutanty nacházející se ve vodním ekosystému. Vyznačují se vysokým stupněm bioakumulace a také vysokou perzistencí. V důsledku toho jsou syntetické musk sloučeniny velice stabilní a k jejich rozkladu dochází minimálně. Proto setrvávají v životním prostředí dlouho a jejich koncentrace ve vodním prostředí neustále vzrůstá. Syntetické musk sloučeniny byly identifikovány ve vodní biotě, zejména v rybách.

Syntetické musk sloučeniny byly také předmětem studie prováděné v Číně v druhém největším sladkovodním jezeře Taihu. Cílem této studie bylo zjistit stupeň kontaminace syntetických musk sloučenin v rybách. Ve 24 druzích ryb se vyskytovalo celkem pět zástupců polycyklických musk sloučenin a dva zástupci ze skupiny nitromusk sloučenin. Kontaminanty, u nichž byla zjištěna nejvyšší koncentrace byly galaxolid a tonalid. Galaxolid se vyskytoval v koncentracích v rozmezí hodnot pod mezí stanovitelnosti až do 52,9 ng/g tuku, tonalid rovněž od hodnot pod mezí stanovitelnosti až do 7,5 ng/g tuku. Ostatní látky se vesměs vyskytovaly ve velmi nízkých koncentracích, případně pod mezí stanovitelnosti.

Další studie prováděná v japonských pobřežních vodách se zabývala výskytem polycyklických musk sloučenin (galaxolid a tonalid) ve tkáních mořských saveců a žraloků. Galaxolid byl přítomen v tuku sviňuchy hladkohřbeté v koncentracích v rozmezí 13 až 149 ng/g živé hmotnosti. Zajímavým zjištěním bylo to, že plod sviňuchy obsahoval také galaxolid, a to v koncentraci 26 ng/g živé hmotnosti, což naznačuje, že jednoznačně došlo k transplacentárnímu přenosu této sloučeniny. Největší koncentrace galaxolidu se ovšem nacházela v tuku obklopujícím ledviny. Znamená to, že polycyklické musk sloučeniny se stejně jako perzistentní organochlorové sloučeniny ochotně kumulují v lipidických tkáních. Obsah tonalidu a nitromusk sloučenin byl nízký, pod mezí stanovitelnosti. Z toho vyplývá, že použití těchto sloučenin v Japonsku není pravděpodobně tak vysoké. Galaxolid byl dále detekován ve vzorcích žraloka kladivouna v koncentracích 16 až 48 ng/g živé hmotnosti. Výskyt galaxolidu ve vzorcích vyšších trofických organismů naznačuje, že galaxolid se velmi špatně rozkládá v životním prostředí a dochází tak k jeho hromadění v mořských predátorech, kteří představují vrchol mořského potravního řetězce.

Závěrem lze konstatovat, že syntetické musk sloučeniny jsou velmi rozšířenými kontaminanty vodního ekosystému. Nejvíce rozšířenými kontaminanty je musk xylen a musk keton, ze skupiny nitromusk sloučenin a galaxolid a tonalid ze skupiny polycyklických musk sloučenin. Tyto zástupce můžeme detekovat jak v rybách žijících ve sladkovodní vodě, ale i v mořské vodě. Koncentrace polycyklických musk sloučenin ve sladkovodních organismech v Evropě je o jeden až dva řády vyšší než u nitromusk sloučenin. Koncentrace nitromusk sloučenin je zhruba srovnatelná s koncentrací PCB. Přítomnost syntetických musk sloučenin ve vodních živočiších, zejména rybách vyžaduje dlouhodobé sledování, protože syntetické musk sloučeniny představují toxikologické nebezpečí pro člověka, zejména při konzumaci těchto sladkovodních ryb [41; 42; 43].

6.2.1.7 Česká republika a syntetické musk sloučeniny

V České republice byla v roce 1996 provedena pilotní studie za účelem zjištění kontaminace ryb syntetickými musk sloučeninami. Analýza byla prováděna v jedenácti lokalitách v oblasti řeky Labe, Vltava a Tichá Orlice. Celkem bylo analyzováno 650 vzorků vody, ryb a sedimentů. Největší koncentrace syntetických musk sloučenin byly prokázány pod městskými aglomeracemi, se vzdalujícími se vzdáleností od těchto aglomerací se obsah syntetických musk sloučenin snižoval. Nejčastěji detekovanými zástupci byly galaxolid a tonalid, jejichž koncentrace byly v rozmezí 0,3 až 7,8 mg/kg. Dále se ve vzorcích vyskytoval i musk keton a musk xylen ze skupiny nitromusk sloučenin. Koncentrace syntetických musk sloučenin často převyšovaly obsah PCB.

Další studie zabývající se kontaminací syntetických musk sloučenin ve vodním ekosystému byla prováděna na řece Vltavě v oblasti pražské průmyslové aglomerace. Jako vhodný vzorek v rámci této pilotní studie byla použita bioindikační ryba jelec tloušť, která by mohla sloužit jako indikátor výskytu syntetických musk sloučenin ve vodním ekosystému. Nejčastěji detekovanými zástupci byly galaxolid, který byl kvantifikován v rozmezí koncentrací 1,7 až 105,9 $\mu\text{g/kg}$ a tonalid, jehož koncentrace byly v rozmezí 0,9 - 19,3 $\mu\text{g/kg}$ živé hmotnosti. Nitromusk sloučeniny, musk keton a musk xylen, byly rovněž detekovány, ale v podstatně nižších koncentracích. Velmi vysoká koncentrace polycyklických musk sloučenin byla prokázána také v lokalitě Klecany, která se nachází v blízkosti čistírny odpadních vod; lze se domnívat, že zjištěná vysoká koncentrace byla způsobena pravděpodobně vyčištěnou odpadní vodou vypouštěnou do vodního toku. Velmi vysoké hodnoty byly rovněž zjištěny naměřeny v obci Vraňany, která se nachází 32 km od pražské čistírny odpadních vod, což může být jeden ze zdrojů kontaminace. Dalším zdrojem kontaminace bude pravděpodobně místní závod, který se zabývá výrobou čisticího prostředku Velvar [44; 45; 46].

6.2.2 Atmosféra

Syntetické musk sloučeniny můžeme nalézt i v atmosféře, do které se dostávají díky svým semivolatilním vlastnostem téměř ze všech matric, ve kterých jsou přítomny. Ze studií zabývajících se problematikou syntetických musk sloučenin v životním prostředí vyplynulo, že do ovzduší se dostává přibližně 0,01- 0,02 % vyprodukovaných musk sloučenin. Musk sloučeniny jsou sice přítomny v atmosféře, ale nepředstavují závažný zdroj znečištění, způsobují pouze lokální problémy. Ve skutečnosti podle studie prováděné v Air Pollution Research Center (University of California) je čas, který syntetické musk sloučeniny stráví v atmosféře, než podlehnou fotodegradacím reakcím s OH, NO₃ a O₃ radikály v řádech hodin. Výjimkou je musk keton, který má poločas rozpadu až 12,5 dne. Díky tomu, nehrozí transportu těchto sloučenin do vzdálenějších oblastí [34; 38; 47].

6.2.3 Pedosféra

Ke vstupu musk sloučenin do půdy může docházet několika cestami. Jednou z nich je únik musk sloučenin do půdy v místě výroby, kde může docházet k haváriím. Dále může docházet k úniku při přepravě a skladování výrobků obsahující syntetické musk sloučeniny. Právě skladování na průmyslových a komunálních skládkách, zejména nelegálních, představuje velké riziko lokální kontaminace, protože právě zde dochází často k nebezpečným haváriím. Tento způsob kontaminace je v současné době díky vyhlášce o používání upravených kalů na zemědělskou půdu mírně potlačen, avšak tato vyhláška se nevztahuje k musk sloučeninám, o kterých zde není žádná zmínka. Další možná cesta musk sloučenin do půdy může být prostřednictvím mokrého a suchého spadu z atmosféry. Hlavním zdrojem kontaminace je však jednoznačně kal z ČOV, který se stále aplikuje v zemědělství. Kaly jsou používány především z důvodu obsahu velkého množství organické hmoty, a proto

představují pro zemědělství poměrně kvalitní a zároveň levné hnojivo. Jak již bylo řečeno, musk sloučeniny mají lipofilní povahu, a proto se velmi ochotně sorbují na organickou hmotu čistírenského kalu. Díky stabilitě čistírenského kalu nedochází k jejich rozkladu, nýbrž ke kumulaci. Proto, pokud použijeme kal jako hnojivo v zemědělství, bude docházet k jejich uvolňování do půdy, kde se naváží na organickou složku zvanou humus [34; 38; 48].

6.2.4 Biosféra a člověk

Musk sloučeniny jsou látky lipofilního charakteru, které mají velmi dobrou propustnost přes kůži, a proto snadno pronikají přes buněčnou membránu živočichů a kumulují se v jejich tukové tkáni. Kromě lipofility mají i další schopnosti, mezi něž patří schopnost bioakumulace, biokoncentrace a v neposlední řadě bioobohacování. Tyto schopnosti přispívají ke kumulaci syntetických musk sloučenin ve tkáních živočichů.

Nejvíce ohroženou skupinou jsou vodní živočichové, kteří představují potravu pro vyšší organismy. Potravním řetězcem jsou musk sloučeniny transportovány do těl vyšších organismů, kde dochází k jejich metabolickým přeměnám a také ke tvorbě jejich toxických metabolitů.

Prostřednictvím mnoha studií byla prokázána kontaminace člověka musk sloučeninami, avšak za hlavní cestu kontaminace není považována potrava, nýbrž expozice kůží a nosní sliznicí. Používáním parfemovaných přípravků, ať už přímým stykem (krémy, mýdla) nebo nepřímým vdechováním (parfémy, osvěžovače vzduchu), dochází k transportu musk sloučenin přes buněčné membrány do organismu. Přítomnost musk sloučenin byla již prokázána u člověka v tukové tkáni, krevním séru a mateřském mléce [24; 22; 49; 50].

6.3 Osud musk sloučenin v životním prostředí

Syntetické musk sloučeniny jsou látky velice stabilní, přesto však částečně dochází k jejich degradaci a metabolickým přeměnám v životním prostředí. Dále představují velké riziko z důvodu jejich akumulace v ekosystému a negativního vlivu (toxicita) na organismy.

6.3.1 Degradace

Jak již bylo řečeno, syntetické musk sloučeniny patří do skupiny perzistentních organických polutantů, jsou proto schopny perzistence ve složkách životního prostředí. Perzistence představuje odolnost látky vůči rozkladu, ať už se jedná o chemickou, fotochemickou, termickou nebo biochemickou perzistenci. Perzistenci můžeme popsat jako dobu života chemické látky v životním prostředí, která se vyjadřuje pomocí poločasu rozpadu a závisí na vlastnostech dané sloučeniny a prostředí, ve kterém se vyskytuje.

Jsou-li příznivé podmínky (teplota, sluneční světlo, přítomnost radikálů atd.), může docházet k fotodegradaci syntetických musk sloučenin. Fotodegradace probíhá jak v ovzduší, tak také ve vodním systému za podmínky působení UV záření. Příkladem může být reakce musk sloučenin s hydroxylovými radikály a ozonem v atmosféře. Naštěstí mají syntetické musk sloučeniny poločasy rozpadu poměrně krátké, a proto nezůstávají v atmosféře dlouho a nehrozí tak riziko závažného znečištění [34; 51].

6.3.2 Metabolizace

Nejrůznějšími výzkumy bylo potvrzeno, že musk sloučeniny mohou podléhat částečné metabolizaci prostřednictvím živých organismů, které přeměňují syntetické musk sloučeniny na toxické metabolity lišící se svými vlastnostmi od původních musk sloučenin.

Mezi nejvíce prozkoumanou skupinou látek patří nitromusk sloučeniny. Právě u nitromusk sloučenin je redukována nitroskupina na amino skupinu. Důkazem této skutečnosti je přítomnost amino derivátů v čistírenských kalech. Z polycyklických musk sloučenin je znám svoji metabolickou přeměnou HHCB, u kterého dochází k oxidaci na polárnější HHCB-lakton. Vzniklý lakton může být dále hydrolyzován na příslušnou kyselinu; tato přeměna je však závislá na pH prostředí [30; 52].

6.3.3 Toxicita

Toxicita je schopnost látky poškozovat živý organismus a je závislá na fyzikálně-chemických vlastnostech látky. Rozeznáváme toxicitu akutní, kdy je posuzován škodlivý účinek při jednorázové expozici škodlivé látky, a dále toxicitu chronickou, která je způsobená opakovanou expozicí škodlivou látkou. Měření a porovnávání toxicity se provádí pomocí tzv. smrtelné dávky LD (lethal dose), nejčastěji ve formě LD₅₀, která představuje smrtelnou dávku pro 50 % testovaných jedinců.

Musk sloučeniny se do těla organismu dostávají přes pokožku nebo dýchacím ústrojím, odkud přechází do krve. Toxikologie syntetických musk sloučenin je v současné době předmětem mnoha studií. Bylo zjištěno, že musk xylen (MX) a musk keton (MK) patří do skupiny nitromusk sloučenin vykazují nízkou akutní a subchronickou toxicitu. Nebyla však u nich prokázána teratogenita ani mutagenita. Přesto je musk xylen považován podle legislativy Evropské unie za karcinogen 3. kategorie. U musk ketonu nebyla karcinogenita prokázána. Zástupci ze skupiny polycyklických sloučenin galaxolid a tonalid jsou v porovnání s nitromusk sloučeninám méně toxické. Tonalid ale patří do skupiny endokrinních disruptorů, který je schopen ovlivňovat hormonální regulaci organismu. Narušení hormonální regulace podmiňují vznik karcinomu prsu, změnu pohlaví, neschopnost se rozmnožovat a přispívají ke snižování imunity jedince [53; 54].

6.4 Sledování zástupci musk sloučenin

6.4.1 Linalool

Linalool je terpenový alkohol, který se vyznačuje příjemnou květinovou vůní s nádechem kořeněné složky. Tento terpenový alkohol je produkován více jak 200 rostlinami, např. levandulí, mátou, vavřínem, skořicí a citrusy.

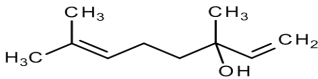
Linalool obsahuje chirální centrum, které umožňuje stereoizomerii za vzniku dvou enantiomerů, (R)-(-)-linaloolu (likareol) a (S)-(+)-linaloolu (koriandrol). Oba dva se přirozeně vyskytují v přírodě. Koriandrol je hlavní složkou esenciálního oleje semene koriandru, kadidlovníku a pomerančovníku čínskému. Likareol je obsažen v levanduli, vavřínu a bazalce.

Díky své příjemné vůni našel linalool uplatnění jako parfémová složka v mýdlech, čistících prostředcích, šampónech apod. Kromě toho se používá jako insekticid proti blechám a vším a také je součástí mycích přípravků pro psy a kočky (spreje a šampóny).

Linalool se při kontaktu s kyslíkem rozpadá a oxidací pak vzniká vedlejší produkt, který může způsobovat alergickou reakci, zejména vyrážky. Studie prováděné ve Švédsku prokázaly alergickou reakci na oxidovanou formu linaloolu u 5 až 7 % sledovaných pacientů.

Ze studie prováděné na téma využití linaloolu v lékařství vyplynulo, že čistý linalool má protinádorové účinky a dokáže velmi ochotně zabíjet nádorové buňky při rakovině jater. Dále tato studie prokázala, že linalool může zlepšit terapeutický index antracyklinu v případě rakoviny prsu; znamená to, že pomáhá snižovat počet nádorových buněk při rakovině prsu. V současné době se zjišťuje, zda by linalool neměl podobné účinky také při léčbě leukemie [55; 56; 57].

Tabulka 5: Fyzikálně-chemické vlastnosti Linallolu [27; 28; 29]

Systematický název	3,7-dimethylocta-1,6-dien-3-ol
CAS	126-91-0
Empirický vzorec	C ₁₀ H ₁₈ O
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	154,25
Hustota (g·cm ⁻³)	0,858
Teplota varu (°C)	198,5
Tlak par	0,0905 mm Hg při 25°C
Log K _{ow}	3,38

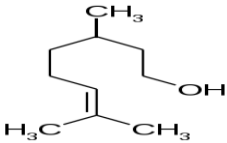
6.4.2 Citronellol

Citronellol je přírodní acyklický monoterpenoid, který existuje ve formě dvou enantiomerů běžně se vyskytujících v přírodě. Prvním z nich je (+)-Citronellol, který se nachází ve stoncích a listech citronové trávy jako olej. Druhý enantiomer (-)-Citronellol je součástí z 18-55 % růžového oleje a pelargonii.

Citronellol se běžně používá jako složka parfému, dále jako repelent proti hmyzu a také jako atraktant roztočů. Použití Citronellolu v parfémtech je omezené, protože podle studií mohou být někteří lidé citlivější na tuto látku, avšak možnost způsobení alergické reakce je zpochybňována.

Ve Spojených státech amerických byl schválen jako látka, která může být používána v potravinovém průmyslu [58].

Tabulka 6: Fyzikálně-chemické vlastnosti Citronellolu [27; 28; 29]

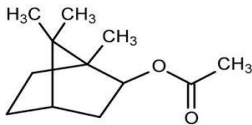
Systematický název	3,7-dimethyloct-6-en-1-ol
CAS	106-22-9
Molekulový vzorec	C ₁₀ H ₂₀ O
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	156,27
Hustota (g·cm ⁻³)	0,857
Tlak par	0,02 mm Hg při 25°C
Log K _{ow}	3,91
Rozpustnost ve vodě při 25 ° (mg·l ⁻¹)	105,5

6.4.3 Isobornylacetát

Isobornylacetát je cyklický acetát s charakteristickou vůní borovicového jehličí. Jedná se o velmi důležitou složku parfumérského průmyslu, která je součástí toaletních vod, mýdel,

dochucovacích přísad, antiseptik a vonných osvěžovačů vzduchu. Dále je obsažen v pesticidech pro ochranu zemědělských plodin [59].

Tabulka 7: Fyzikálně-chemické vlastnosti Isobornylacetátu [27; 28; 29]

Systematický název	[(1R,4S,6R)-1,7,7-trimethyl-6-bicyclo[2.2.1]heptanyl] acetát
CAS	125-12-2
Molekulový vzorec	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
Strukturní vzorec	
Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	196,29
Hustota (g·cm ⁻³)	0,983
Tlak par	0,09600 mm Hg při 25°C
Log K _{ow}	3,86
Rozpustnost ve vodě při 25 ° (mg·l ⁻¹)	9,721

7 STANOVENÍ MUSK SLOUČENIN

Musk sloučeniny patří do skupiny organických látek semivolatilního, nepolárního charakteru, které lze detekovat prakticky ve všech složkách životního prostředí. Jejich koncentrace jsou však velmi nízké, pohybují se v množství stopovém až ultrastopovém. Právě nízká koncentrace a také jejich těkavost je důvodem, proč může snadno docházet ke kontaminaci. Tento fakt musíme brát v úvahu při manipulaci s těmito vzorky a následně i při samotné analýze. Ke kontaminaci dochází často užíváním předmětů denní potřeby obsahujících sledované látky, které jsou obsaženy v kosmetice, parfémeh, pracích a čisticích prostředcích. Proto musíme v laboratoři zabezpečit prostor, ve kterém budeme pracovat, aby zde nedošlo ke kontaminaci. Použité laboratorní sklo musí být umyto bez přísadů detergentů. Používá se především kyselina chromsírová nebo organická rozpouštědla. Sušení laboratorního skla se provádí při vyšších teplotách (250°C). Následná manipulace se vzorky musí být rychlá a přesná [60].

Stanovení musk sloučenin probíhá v následujících krocích:

- Odběr vzorku
- Transport a uchování vzorku
- Příprava vzorku před analýzou
- Izolace analytu z matrice
- Čištění vzorku, separace analytu
- Identifikace a kvantifikace

7.1 Odběr vzorku

Odběr vzorků je jedním z hlavních a zároveň nejdůležitějších kroků analytického postupu. Měl by být reprezentativní, tj. měl by poskytovat informace o celé vzorkované lokalitě. Správně provedený odběr má velmi výrazný vliv na výsledky stanovení. Chyby, které mohou být způsobené při vzorkování, nelze posléze odstranit. Způsob zvoleného odběru závisí na skupenství matrice a na povaze analytu. Používají se různé typy pasivních vzorkovačů, případně nebo je odběr prováděn přímo. Odběr vzorků přímo se nejčastěji provádí pomocí inertních vzduchotěsných plastových nebo skleněných lahví, u kterých nedochází k sorpci na vnitřní stěny nádoby. Pro odběr analytu podléhajícího fotodegradaci používáme speciální nádoby z tmavého materiálu.

Musk sloučeniny jsou látky semivolatilního charakteru, které se mohou na světle rozkládat; proto je nutné provádět odběr do tmavých vzorkovnic až po okraj, aby se zamezilo ztrátám. Pro analýzu musk sloučenin v životním prostředí, zejména ve vodním ekosystému, se nejčastěji odebírají vzorky vody, sedimentu, kalu z ČOV a z bioty to jsou především ryby [61].

7.2 Transport a uchování vzorku

Odběry vzorků jsou velmi často prováděny ve vzdálených lokalitách od laboratoře. Přeprava vzorku musí být zajištěna tak, aby nedošlo ke kontaminaci odebraného vzorku z vnějšího prostředí, případně z vozidla dopravujícího vzorky do laboratoří. Při transportu vzorků musk sloučenin musíme zamezit vystavení vzorkovnic teplotě a světlu. Dále je velmi důležité zajistit těsnost víčka, aby se vyloučily ztráty vzorku a rovněž nedošlo ke kontaminaci z vnějšího prostředí.

Po dopravení vzorků do laboratoře by měla proběhnout okamžitá analýza vzorků; pokud tomu tak není, uchováváme vzorky v temnu a chladu v nádobách, do kterých byly vzorky odebírány. Skladování v temnu zamezuje fotodegradaci a chladné prostředí zajišťuje omezení biodegradace a vypařování [61].

7.3 Příprava tuhých vzorků před analýzou

7.3.1 Homogenizace

Homogenizace znamená rozmělnění větších částic vzorku do jemnějšího stavu, který použijeme v následujícím kroku analytického postupu. Homogenizací dochází k zvětšení aktivního povrchu vzorku a k narušení biologické tkáně, což umožňuje rychlejší a účinnější izolaci. Další výhodou homogenizace je získání homogenní směsi, kde jsou složky vzorku rovnoměrně zastoupené, čehož využijeme v dalším kroku, kdy budeme odebírat jen malou část původního vzorku. Rozmělnění se provádí ručně v třecí misce s tloučkem, nebo pomocí mechanických přístrojů např. mlýnek nebo mixer [60].

7.3.2 Sušení

Sušení je rovněž jedním z důležitých kroků přípravy pevných vzorků. Hlavním důvodem, proč se sušení provádí je odstranění přebytečné vody. Řada moderních analytických přístrojů je na přítomnost vody velmi citlivá, proto je velmi důležité snížit obsah vody na minimum. Další výhodou sušení je lepší separace a homogenizace vzorku. Existuje řada způsobů sušení. Platí však, že ten nejvhodnější způsob sušení vybíráme na základě fyzikálně-chemických vlastností analytu.

Mezi obvyklé metody sušení patří sušení vzorku volně na vzduchu. Při tomto způsobu sušení nedochází k výraznějším ztrátám, hrozí zde však riziko kontaminace z vnějšího prostředí, a proto je nutné pracovat v čistém a dobře větraném prostředí. Další vhodnou metodou je sušení pomocí sorpčních materiálů, např. silikagelu, bezvodého Na_2SO_4 , případně CuSO_4 a dalších. Tento způsob se využívá při analýze volatilních a semivolatilních látek a také u látek, kterým hrozí kontaminace z vnějšího prostředí. Sušením při laboratorní teplotě a pomocí sorbentů však nelze odstranit voda vázaná v molekulách, tzv. krystalická voda. Tu můžeme odstranit sušením za zvýšené teploty neboli žiháním. Sušení za zvýšené teploty se provádí volně nad plamenem nebo častěji v pecích a sušárnách. Výhodou pecí a sušáren je jejich regulovatelnost na potřebné teploty, přičemž lze zvolit různé teplotní programy. Jedná se o poměrně rychlý způsob sušení, který se však nedá použít pro látky volatilního a semivolatilního charakteru [60].

7.4 Izolace analytů z matrice

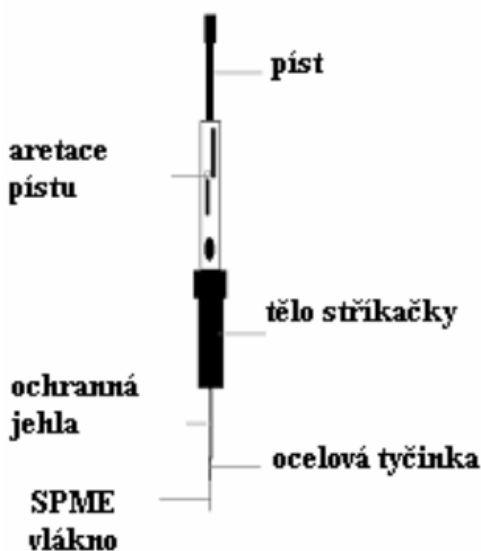
Izolace analytů z matrice probíhá prostřednictvím nejrůznějších extrakčních technik, kdy hlavním cílem je získání analytu s maximální výtěžností a bez nežádoucích příměsí v relativně krátkém čase. Volba vhodné metody závisí především na skupenství matrice, ze které jsou analyty detekovány a dále na účinnosti izolace, jednoduchosti, rychlosti celého postupu a v neposlední řadě také na finanční stránce proveditelnosti celé analýzy. Izolace syntetických musk sloučenin ve vzorcích vody se nejčastěji provádí prostřednictvím mikroextrakcí tuhou fází (SPME). Pro izolaci syntetických musk sloučenin v pevných matricích používáme zejména techniku extrakce kapalinou (PFE) [30; 34].

7.4.1 Mikroextrakce tuhou fází SPME

SPME neboli Solid Phase MicroExtraction představuje modifikaci extrakce pevnou fází (SPE). Jedná se o velmi jednoduchou a efektivní adsorpčně desorpční techniku zakoncentrování analytu ze vzorku, která představuje rychlou extrakční metodu bez potřeby rozpouštědla, využitelnou rovněž i v terénu. Hlavní výhody použití SPME je nízká cena, široké spektrum použití, rychlé a jednoduché provedení a možnost použití při zjišťování nízkých koncentrací analytu. Při této metodě nedochází k úplné extrakci, ale k ustálení rozdělovací rovnováhy analytu mezi matricí vzorku a stacionární fází vlákna. Metoda se používá pro extrakci analytu z kapaliny i z plynné fáze (head space), která je použitelná pro volatilní a semivolatilní analyty. SPME se využívá ke sledování organických látek ve složkách životního prostředí a je použitelná i pro sledování vonných látek.

Metoda je založena na extrakci analytu z roztoku nebo plynné fáze na stacionární fází (extrakční vrstva), která je nanesena na taveném křemenném vlákne. Křemenné vlákno je spojeno s ocelovým pístem a umístěno v duté ocelové jehle, která ho chrání před mechanickým poškozením. Dutou ocelovou jehlou propíchneme septum v zátku vialky a následně posunutím pístu se vysune vlákno do kapalného vzorku nebo do prostoru nad jeho hladinou. Analyt se ze vzorku sorbuje do vrstvy pokrývající vlákno. Když je dosaženo sorpční rovnováhy, vlákno se posunem pístu zatáhne spolu se vzorkem zpět do ocelové jehly. Desorpce závisí na zvolené separační metodě (GC nebo LC).

U plynové chromatografie probíhá tepelná desorpce v nástřikovém prostoru, v případě kapalinové chromatografie dochází k desorpci pomocí mobilní fáze. Při desorpci se vlákno zároveň čistí vlákna pro další použití. V následujícím kroku jsou analyty separovány na koloně a poté detekovány [34; 61; 62; 63].



Obrázek 6: Zařízení pro SPME [64]

7.4.2 Soxhletova extrakce

Soxhletova extrakce představuje klasickou metodu izolace analytu z pevných materiálů. Principem metody je kontinuální extrakce analytu rozpouštědlem. Vzorek je po vysušení síranem sodným umístěn do papírové patrony na jedno použití, která je vložena do těla extraktoru nad varnou baňkou s rozpouštědlem. Rozpouštědlo se ve varné baňce vaří a po dosažení bodu varu dojde k jeho

vypařování. Páry rozpouštědla kondenzují v chladiči a stékají na vzorek umístěný v patroně. V patroně dochází k přestupu analytu do rozpouštědla a po naplnění prostoru s patronou dojde k samovolnému vypuštění zpět do varné baňky. Extrakce se několikrát opakuje, přičemž pokaždé dochází k extrakci vzorku čistým rozpouštědlem a analyt se hromadí ve varné baňce. Vzhledem k vysoké teplotě během extrakce není tato metoda vhodná pro termolabilní analyty. Nevýhodou je i časová náročnost a velká spotřeba rozpouštědel. Výhodou je nízká cena a jednoduchost provedení [65; 66; 67; 52].

7.4.3 Mikrovlnná extrakce

Mikrovlnná extrakce s použitím rozpouštědla (MAE) je založena na zahřívání rozpouštědla nebo samotného vzorku s analyty pomocí mikrovln. Mikrovlnnou energii představuje neionizující záření o frekvenci 300-300 000 MHz. Aby metoda mohla fungovat, musí být přítomna dielektrická látka, která absorbuje mikrovlnnou energii (polární rozpouštědlo) a nádoba, která neabsorbuje mikrovlny (teflon).

Extrakce může být provedena dvěma způsoby. Prvním z nich je Pressurized MAE extraction (PMAE), při které je vzorek umístěn společně s rozpouštědlem (vysoká dielektrická konstanta) do uzavřené patrony. Tento typ extrakce je díky zvýšenému tlaku a teplotě efektivnější. Druhý způsob Focused MAE extraction (FMAE) je prováděn za atmosférického tlaku. Vzorek s vysokou dielektrickou konstantou je umístěn s rozpouštědlem, které neabsorbuje mikrovlnné záření, v otevřené nádobě. Zde je vzorek lokálně ohříván a analyty jsou extrahovány do chladnějšího rozpouštědla. Výhodou použití MAE je snížení doby extrakce, možnost extrahovat více vzorků najednou, množství rozpouštědla potřebné pro extrakci, snadná reprodukovatelnost a vysoká efektivita [65; 66; 52].

7.4.4 Metody zrychlené tlakové extrakce rozpouštědlem

Základním principem metod zrychlené tlakové extrakce rozpouštědlem je působení organického rozpouštědla na tuhý vzorek za zvýšené teploty (do 200°C) a tlaku (4-20 MPa). Tato metoda je určena pro extrakci látek ve vodě nerozpustných nebo mírně rozpustných, zejména z půdy, kalů a sedimentů. Hlavní výhodou této metody je snížení doby potřebné pro extrakci, snížení spotřeby rozpouštědel a také možnost použití směsného rozpouštědla. Jako extrakční činidlo se používají polární a nepolární organická rozpouštědla nebo již zmiňovaná směsná rozpouštědla. Vysoká teplota během extrakce způsobuje snížení viskozity a povrchového napětí rozpouštědla. Platí, že při zvýšení jeho kapacity dochází k vyšší efektivitě extrakce. Zvýšený tlak je v systému udržován z důvodu zachování kapalné fáze rozpouštědla. Mezi metody pro zrychlenou extrakci patří:

- Zrychlená extrakce rozpouštědlem – ASE (Accelerated Solvent Extraction)
- Extrakce tekutinou pod tlakem – PFE (Pressurized Fluid Extraction)
- Extrakce podporovaná tlakem – PSE (Pressurized Solvent Extraction)

Extrakce podporovaná tlakem

Tato metoda je založena na izolaci analytu z pevného vzorku za použití organického rozpouštědla při vysoké teplotě a tlaku. Před extrakcí roztříme vzorek s hydromatrix nebo bezvodým Na₂SO₄, čímž dojde k vysušení a zvětšení aktivního povrchu pro styk s rozpouštědlem. Poté umístíme směs do extrakční patrony a tu následně vložíme do cely extrakčního přístroje. Do patrony je přiváděno rozpouštědlo a vše je zahříváno na teplotu vyšší, než je teplota bodu varu rozpouštědla. Dále je udržován vysoký tlak, který zajišťuje kapalný stav rozpouštědla. Zvýšený tlak a teplota napomáhají rychlejší a účinnější extrakci. Nakonec je extrakt vypuštěn do vialky a patrony se vzorkem jsou promyty rozpouštědlem. Celý cyklus lze opakovat. Metoda je v praxi používána zejména pro izolaci semivolatilních analytů (PCB, PCDDs, PCDFs, pesticidy, herbicidy a musk sloučeniny) [65; 66; 52; 68].

7.4.5 Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu (SFE)

Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu neboli SFE (Supercritical Fluid Extraction) je metoda pro izolaci kontaminantů z tuhých matric. V praxi se k extrakci vzorku používá nadkritická tekutina, nejčastěji oxid uhličitý, který má snadno dosažitelnou kritickou teplotu 31°C a kritický tlak 7,149 MPa. Oxid uhličitý je nepolární rozpouštědlo, které se velmi podobá hexanu, a proto nejlépe rozpouští nepolární a málo polární sloučeniny. Při extrakci polárních látek se k nadkritické tekutině přidává polární rozpouštědlo, tzv. modifikátor. Modifikátorem může být methanol, ethanol, acetonitril a chloroform. Přidávkem modifikátoru se výrazně zvyšuje výtěžnost reakce. Změnami teploty a tlaku lze měnit rozpouštěcí sílu CO₂ a tím řídit selektivitu reakce. Použití této metody je výhodné z důvodu snadné dosažitelnosti kritického bodu, bezpečnosti a nízké ceně při aplikaci. To ovšem neplatí pro pořizovací cenu přístroje [67; 69].

7.4.6 Ultrazvuková extrakce (sonikace)

Jedná se o nejjednodušší typ extrakce analytu z pevné matrice pomocí rozpouštědla, kdy je vzorek společně s rozpouštědlem vystaven působení ultrazvuku.

Sonikace se provádí v ultrazvukové lázni nebo pomocí ultrazvukové sondy; v tomto případě se postupuje tak, že rozmělněný vzorek, který je umístěný v kádince, je smíchán s vhodným rozpouštědlem. Ultrazvuk při průchodu rozpouštědlem způsobuje expanzi, zvýšení tlaku a tvorbu bublin. Je-li přítomna pevná látka, dochází k implozi vzniklých bublin, čímž vzniká v kapalině proudění. Proud je velmi rychlý a silný, snadno proto prostoupí do pevné matrice a způsobí velmi účinnou extrakci analytu v krátkém čase.

Výhodou této metody je možnost extrahovat i termicky nestabilní látky, protože teplota ultrazvukové extrakce je poměrně nízká. Další výhodou je extrakční doba a spotřeba rozpouštědla, která je mnohem menší než u jiných extrakčních metod [65; 66; 70].

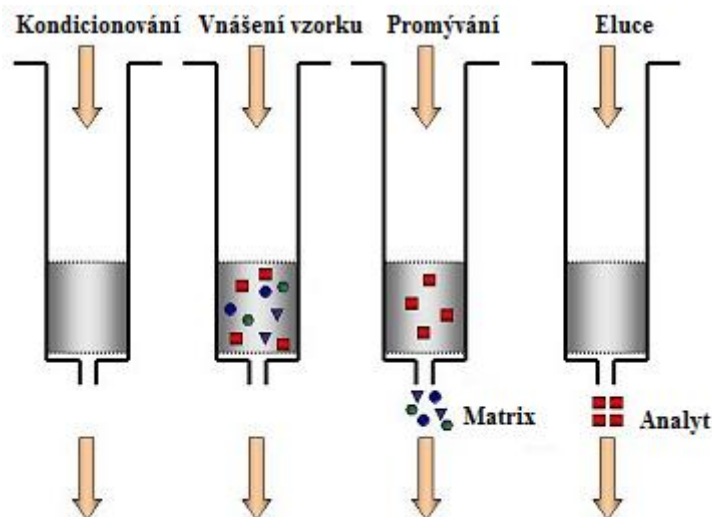
7.5 Čištění vzorku, separace analytů

Účelem čištění vzorku je odstranění nežádoucích příměsí, které by mohly způsobovat zkreslení výsledků. Nežádoucí příměsí bývají často organické sloučeniny, které způsobují koeluci cílových analytů s ostatními kontaminanty, indifferenci píků, kolísání odezvy a zvýšení šumu. Přечиštění extraktu se může provádět následujícími dvěma způsoby, které zaručují odstranění nečistot bez vlivu na kvalitu a kvantitu stanovovaného analytu. První z nich je působení chemických činidel, kde se nejčastěji používají silné kyseliny (H₂SO₄), silné zásady (KOH) a soli (AgNO₃). Druhým způsobem je aplikace separačních metod, která je využívána k oddělení nežádoucích příměsí na základě interakce molekul analytu s náplní kolony [71].

7.5.1 Extrakce pevnou fází SPE

Extrakce pevnou fází SPE (Solid Phase Extraction) patří v současné době k nejvýkonnějším dostupným technikám přípravy vzorku, jejíž význam stále roste. SPE se nejčastěji používá při zpracování kapalných vzorků, především pro extrakci středně těkavých a netěkavých látek, jejich zakoncentrování a odstranění nežádoucích látek, rušících následná analytická stanovení. Princip SPE je založen na zachycování látky na tuhém sorbentu umístěném v kolonce, přes kterou protéká vzorek. Sorbent je nejčastěji založen na bázi chemicky modifikovaných částic silikagelu. Vlastnosti sorbentu jsou ovlivňovány vlastnostmi chemicky vázané fáze. Běžně používanými fázemi jsou nejen nepolární vázané fáze, polární vázané fáze a iontově-výměnné vázané fáze, ale také celá řada dalších sorbentů. Hlavní výhodou SPE je vysoká selektivita, rychlost, přesnost, reprodukovatelnost, úspora organických rozpouštědel a rovněž to, že SPE umožňuje současně zpracovávat 12, 24 a 96 vzorků současně.

Aparatura pro SPE je velmi jednoduchá. Skládá se z extrakčních kolonek na jedno použití obsahujících různé druhy náplně. Přes extrakční kolonku necháme protékat kapalný vzorek, jehož analyty jsou zachycovány na pevné fázi. Nežádoucí příměsi můžeme odstranit vhodnými rozpouštědly. Nakonec jsou žádoucí analyty získány elučním rozpouštědlem. Průtok kapaliny přes kolonku lze urychlit použitím vakua na výstupu z kolonky nebo tlakem na vstupu kolonky [72].



Obrázek 7: Princip SPE [73]

7.5.2 Adsorpční sloupcová chromatografie

Adsorpční sloupcová chromatografie je založena na různé schopnosti látek obsažených ve vzorku adsorbovat se na povrch pevné stacionární fáze. Jedná se o chromatografii pevná látka-kapalina, LSC.

Princip sloupcové chromatografie je totožný s SPE. Jediný rozdíl je v provedení, že si musíme kolonku se sorbentem sami naplnit. Skleněnou kolonku vyložíme acetonovou skelnou vatou, na niž nasypeme příslušný sorbent a na něj následně nanese vzorek. Látky ze vzorku se váží podle jejich afinity k sorbentu a posléze jsou z kolony vymývány (eluovány). Jako adsorbenty se pro sloupcovou chromatografii využívají materiály na bázi silikagelu, oxidu hlinitého a také materiály typu uhlíčan vápenatý, celulóza a aktivní uhlí. Adsorbenty se vyznačují velkým povrchem, který je nutný pro dobrou adsorpci. Materiály mají buď povrchovou pórovitost, tj. obsahují inertní jádro na povrchu s adsorbentem nebo prostupují celým objemem. Mobilní fáze je charakterizována eluční silou a platí, že čím větší má rozpouštědlo eluční sílu, tím více se adsorbuje na stacionární fázi a lépe eluuje složky. Doporučuje se využívat obecné pravidlo, které říká, že polární analyty jsou eluovány polárními rozpouštědly a nepolární analyty nepolárními rozpouštědly. Průtok kolonou regulujeme kohoutovým uzávěrem kolony. Hlavní výhodou metody je možnost výběru sorbentu, jednoduchost provedení a nízká cena. V současné době se sloupcová chromatografie využívá zejména k přečišťování vzorků [69; 74; 75].

7.5.3 Gelová permeační chromatografie (GPC)

Principem gelové permeační chromatografie je separace molekul podle jejich molekulové hmotnosti, tvaru a velikosti. Tak jako v ostatních chromatografiích i zde existuje stacionární fáze, kterou je gel, převážně na bázi dextranu, což je polysacharid (např. Sephadex), jehož vlákna jsou zesíťovaná a vytváří jakési molekulární síto. Mobilní fází je rozpouštědlo. Preferované uspořádání je kolonové.

Zrnka gelu se před samotným přečištěním nechají na krátkou dobu nabobtnat. Takto připraveným gelem je naplněna sloupcová kolona a na ni je nanесena separovaná směs molekul. Molekuly mající menší průměr než je velikost póru gelu difundují do póru gelu. Jedná se o tzv. permeaci. Velké molekuly opouštějí kolonu nejdříve, protože jejich velikost je větší než póry v gelu, a proto nemůže dojít k jejich permeaci. Díky tomu jsou větší molekuly eluovány z kolony rychleji než molekuly malé. Molekuly, které jsou větší než velikost pórů, jsou z kolony vymývány ve stejný retenční čas, zatímco molekuly s menším průměrem jsou vymývány průběžně.

Gelová permeační chromatografie se často používá k separaci polymerů, k dělení sloučenin do skupin (aminokyseliny, peptidy, nukleové kyseliny či sacharidy), k odstraňování vysokomolekulárních nežádoucích látek od nízkomolekulárních analytů nebo pro stopovou analýzu [76].

7.6 Identifikace a kvantifikace

Musk sloučeniny patří mezi látky semivolatilního charakteru a proto je k jejich konečné separaci vhodná plynová chromatografie. Ve vzorcích se musk sloučeniny vyskytují ve velmi malých koncentracích (stopové množství). K detekci takto malého množství je nutné použít speciální detektor, kterým je hmotnostně spektrometrický detektor, jehož detekční limit dosahuje až jednotek pikogramů.

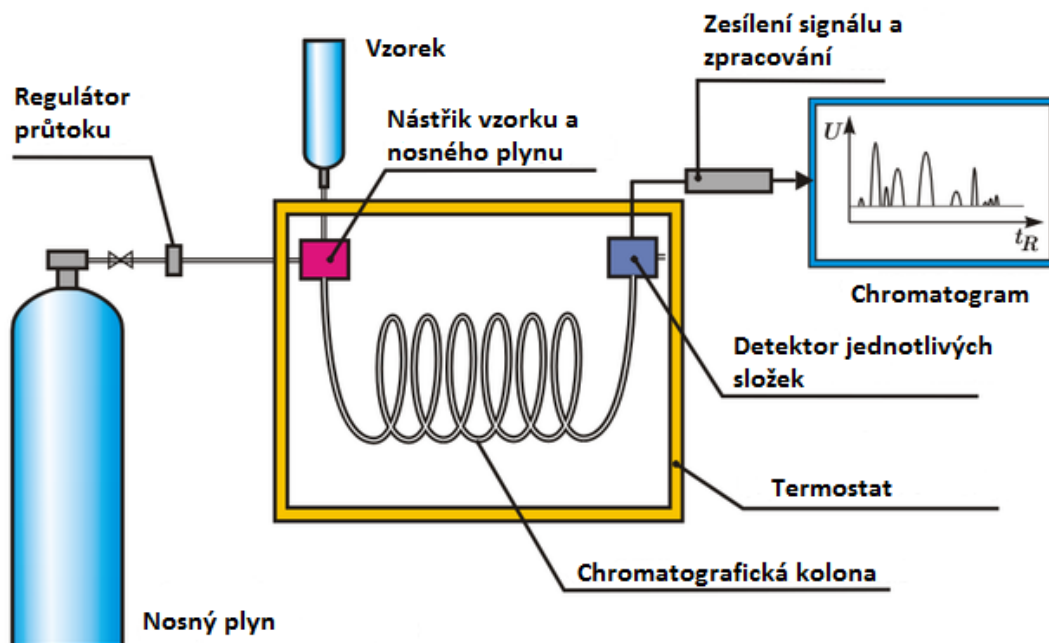
7.6.1 Plynová chromatografie

Své označení nese tato analytická separační metoda podle skupenství mobilní fáze, kterou je plyn. Základním principem je rozdělení analytu mezi stacionární (nepohyblivá) a mobilní (pohyblivá) fází na základě adsorpce a rozpouštění, kdy předpokládáme, že toto rozdělení je rovnovážné. Nejčastější používanou technikou aplikace vzorku je eluční technika, která začne probíhat po jednorázovém nástřiku přečištěného extraktu na kolonu. Vzorek je nanášen naráz do proudu nosného plynu, kde dochází k jeho přeměně na plyn a ten je následně unášen prostřednictvím nosného plynu kolonou. Pohyb mobilní fáze je zajištěn pomocí tlakového spádu. Stacionární fáze je uspořádána v koloně a dochází na ní k separaci složek. Podle převažujícího mechanismu separace rozlišujeme dvě základní varianty plynové chromatografie.

První je adsorpční plynová chromatografie, kde je řídicím procesem adsorpce složky z plynné fáze na povrch tuhého absorbentu (např. silikagel, aktivní uhlí, alumina). Tato metoda je omezeně použitelná pro plyny a některé kapaliny o nízké molekulární hmotnosti. Druhým typem je rozdělovací plynová chromatografie, která využívá jako stacionární fázi film netěkavé kapaliny nanesené na povrchu tuhého nosiče, který má minimální adsorpční vlastnosti. Separace jednotlivých složek vzorku probíhá na základě rozdílných interakcí se stacionární fází, které jsou následně vymývány (eluovány) z kolony inertním nosným plynem, který slouží pouze k transportu složek kolonou, ale sám neinteraguje se separovanými složkami a se stacionární fází. Vycházející složky z kolony jsou postupně indikovány detektorem a signál, odpovídající jejich obsahu, je samočinně registrován jako funkce času nebo objemu. Plynová chromatografie umožňuje kromě separace jednotlivých složek i identifikaci těchto složek. Signál, který vzniká v detektoru, je vyhodnocen v grafické formě jako tzv. chromatografický záznam. Soubor signálů je zde znázorněn formou píků. Poloha píku udává informaci o kvalitě analytu a plocha je úměrná kvantitativnímu množství analytu ve vzorku.

V plynové chromatografii lze separovat pouze takové látky, které mají dostatečný tlak syté páry (bod varu do 400°C), jsou tepelně stálé a jejich molekulová hmotnost je menší než 1000. Tato analytická metoda je použitelná k separaci plynů, nedisociovaných kapalin, pevných organických molekul a mnoha organokovových látek. Naopak není použitelná k separaci makromolekul, organických a anorganických solí.

Plynový chromatograf je složen z těchto základních částí: zdroj nosného plynu (mobilní fáze), nástríkový blok (injektor), chromatografická kolona umístěná v termostatu, detektor a vyhodnocovací zařízení [68; 70; 77].



Obrázek 8: Schéma plynového chromatografu [78]

7.6.1.1 Zdroj nosného plynu (mobilní fáze)

Jako mobilní fáze se používá inertní plyn, který unáší složky vzorku z injektoru na detektor. Nosným plynem může být např. vodík, dusík, helium nebo argon. Při volbě nosného plynu se uvažují zejména tyto faktory: viskozita, účinnost, čistota, reaktivita, typ používaného detektoru a cena plynu. Zvolení správného nosného plynu je velmi důležité, protože má vliv na separační účinnost v důsledku rozdílných difusních koeficientů složek v plynech. Nosný plyn má být vysoké čistoty, bez vlhkosti a nemá obsahovat kyslík. Do potrubí nosného plynu se proto zařazují sušičky a absorbery kyslíku. Jako zdroj slouží tlakové láhve opatřené regulátorem tlaku nebo generátory, pracující na principu molekulových sít. Důležitou součástí jsou regulátory tlaku a průtoku, které mají udržovat konstantní průtok nosného plynu a zároveň udržovat konstantní tlak v koloně. Průtok mobilní fáze musí být optimalizován tak, aby se dosáhlo co nejmenšího rozšíření zón separovaných složek [70; 77].

7.6.1.2 Injektory

Injektory se používají k dávkování analyzovaného vzorku na začátek kolony, následuje převedení vzorku do plynného stavu a poté vnesení do proudu nosného plynu. Nástrík se nejčastěji provádí pomocí plynotěsné mikrostříkačky přes septum, které odděluje vnitřek injektoru od vnějšího prostoru, dále dávkovacími ventily, ručně nebo automaticky. Součástí injektoru je skleněná vložka (liner), ve kterém dochází vlivem vysoké teploty k rychlému odpaření vzorku a promíchání par vzorku s nosným plynem.

Dávkování vzorku lze provádět dvěma technikami. První z nich dává analyt nad ústí kolony umístěné na konci injektoru a využívá se především pro náplňové kolony. Druhou technikou je dávkování přímo na kolonu, která se provádí těmito různými způsoby:

Dávkování s děličem toku (split injektor)

Tento typ dávkování se používá u vzorků, které obsahují velké množství analyzovaných látek. Vzorek se po vypaření smísí s nosným plynem a rozdělí se na dvě části, kdy se pro vlastní analýzu použije podstatně menší část (0,1 – 10 %) a zbytek je oddělen do odpadu. Tento typ dávkování se používá především při kvalitativní analýze, je-li hlavním požadavkem velké rozlišení zón separovaných složek.

Dávkování bez děliče toku (splitless injector)

Dávkování bez děliče toku je vhodné pro analýzu zředěných vzorků nebo vzorků s malým obsahem analytů. Je doporučováno při stanovení komponent vzorků, na které klademe přísné kvantitativní požadavky. Používá se stejné zařízení jako v případě dávkování s děličem toku, avšak s tím rozdílem, že odvod děliče je uzavřen. K analýze se nepoužívá úplně celý vzorek, ale přibližně 80 %, a to z důvodu rozšiřování zóny.

Dávkování přímo do kapilární kolony (on column injektor)

Dávkování se provádí speciální miskrostřikačkou. Používá se při analýzách vzorků, jejichž složky se těsně nad bodem varu rozkládají. Vzorek se dávkuje do části křemenné kapiláry na začátku kolony. Teplota kolony musí být nižší, než je bod varu rozpouštědla použitého pro rozpouštění vzorku. Vzorek musí být rychle nastříknut a vytvořit kapalnou film. Asi po 60 sekundách se teplota kolony prudce zvýší a dojde k odpaření vzorku.

Dávkování s programově zvyšovanou teplotou vypařování vzorku (PTV)

Tento typ dávkování umožňuje přesné nastavení podmínek, při kterých bude docházet ke zplynění vzorku. Hlavní součástí je vložka s chromatografickou náplní, která slouží k odstranění rozpouštědla a nízkomolekulárních látek. Kromě toho umožňuje zachycování netěkavých sloučenin a nečistot [77].

7.6.1.3 Kolony

Kolona představuje část chromatografu, ve které je umístěná stacionární fáze a kde probíhá separace složek. V plynové chromatografii jsou používány dva základní typy kolon, náplňové a kapilární. Náplňové kolony mají vnitřní průměr 2-5 mm a jejich délka je 0,5- 4 m. Kapilární kolony mají vnitřní průměr 0,2- 0,7 mm a délku 10-60 m. Kapilární kolony se vzhledem k vyšší účinnosti využívají v plynové chromatografii častěji jak náplňové kolony [70].

Náplňové kolony

Náplňové kolony jsou trubice vyrobené z kovu (Al, Cu, Ni, nerezová ocel) nebo skla. Jsou vyplněny absorbenty (silikagel, aktivní uhlí, molekulová síta) nebo nosičem (křemelina, modifikovaná křemelina) pokrytým kapalnou stacionární fází. Jako kapalnou stacionární fázi se používají netěkavé, při použité teplotě chemicky inertní kapaliny, které se zakotvují na povrchu nosiče. Účinnost kolon se odvíjí od velikosti částic; čím menší částice použijeme, tím lepší účinnosti dosáhneme, ale tím musí být použit větší tlak pro transport mobilní fáze kolonou. Náplňové kolony se používají v případě, je-li požadován větší objem stacionární fáze, dále pro preparativní účely nebo k separaci nízko vroucích málo zadržovaných plynů [70; 77].

Kapilární kolony

Kapilární kolony jsou skleněné, křemenné, plastové nebo kovové (nerezová ocel, Cu, Ni, Al) kapiláry, kde funkci nosiče zastávají vnitřní stěny kapiláry, které jsou pokryty kapalnou stacionární fází. Vrstva stacionární fáze je silná 0,1-10 μm .

Kovové kolony se konstruují s vnitřní křemennou stěnou, kdy povrch křemenných kolon je potažen polyamidem, který odstraňuje křehkost křemene, a kolony jsou díky tomu pružné. Vnitřní povrch křemenných kolon se před nanesením stacionární fáze deaktivuje, tím dojde k lepší smáčivosti

a eliminaci vlivu aktivních center na povrch křemene a na eluci složek vzorku. Podle způsobu uložení stacionární fáze v kapilární koloně rozlišujeme dva typy kapilárních kolon. Kolona WCOT (wall-coated open tubular column) má kapalnou stacionární fázi nanesenou přímo na vnitřní stěně kolony. Kolona PLOT (porous-layer open tubular column) má vrstvu pevného aktivního sorbentu na vnitřním povrchu kapiláry, lze ji použít pro větší vzorky [70; 77].

7.6.1.4 Termostat

Funkcí termostatu je udržet konstantní teplotu kolony, injektoru a dávkovače na takové teplotě, aby byl vzorek udržen v plynném stavu. Konstantní teplota se využívá tehdy, máme-li vzorek s analyty, které se příliš neliší svými teplotami varu. Pokud máme vzorek obsahující analyty s širokým spektrem teplot varu, použijeme teplotně řízený program. Teplotní program lze měnit v rozmezí teplot 50-400°C. S rostoucí teplotou roste i tlak par příslušných složek a naopak se zkracují retenční časy [77].

7.6.1.5 Detektory

Detektor je konstrukční zařízení, jehož úkolem je detekce látek v nosném plynu. Detektor reaguje na změny složení protékající mobilní fáze, které převádí na elektrický signál. Umožňuje registraci jednotlivých zón separovaných složek, jejich identifikaci a kvantifikaci.

Podle povahy závislosti signálu rozlišujeme detektory koncentračně závislé (signál detektoru je funkcí koncentrace složky vstupující do detektoru) a hmotnostně závislé (signál je funkcí složky vstupující do detektoru). Kromě toho můžeme detektory rozdělit na destruktivní (dochází k nevratným změnám analytu po průchodu detektorem) a nedestruktivní (látko prochází detektorem bez chemických změn).

Posuzovanými vlastnostmi detektoru jsou citlivost (odezva detektoru v závislosti na změně koncentrace analytu), odezva (citlivost detektoru na sledovaný analyt), nízký detekční limit (schopnost reagovat na nízké koncentrace analytu), šum produkovaného signálu, lineární dynamický rozsah odezvy a efektivní objem, doba a rychlost odezvy.

Mezi nepoužívanější detektory patří tepelně vodivostní detektor (TCD), plamenový ionizační detektor (FID) a detektor elektronového zachytu (ECD) [68; 77].

Plamenový ionizační detektor (FID)

Plamenový ionizační detektor byl poprvé uveden na trh v roce 1958 a stal se nejrozšířenějším, univerzálním detektorem pro detekci organických sloučenin. Skládá se z hořáčku, který je na spodní části opatřen přívodem nosného plynu a vodíku. Analyt je unášen nosným plynem z chromatografické kolony a je spalován ve vodíko-vzduchovém plameni, který hoří mezi dvěma elektrodami. První elektroda (anoda) je kovová část tělesa hořáku, druhá elektroda (katoda) je kovová síťka nebo trubička umístěná těsně nad plamenem. Mezi elektrodami je potenciálový rozdíl cca 500 V. Organické molekuly po spálení v plameni poskytují radikály, které přechází na ionty a zvyšují vodivost plamene a detektorem probíhá proud úměrný koncentraci organické sloučeniny v nosném plynu. Vzduch jako pomocný plyn se přivádí do spodní části detektoru. Detektor je velmi málo citlivý pro vzácné plyny, vodík, dusík, kyslík, chlor, amoniak, sulfan, vodu a také sloučeniny uhlíku bez vazeb C-H a vazeb C-O v ketonech [68; 70; 77].

Tepelně vodivostní detektor (katarometr-TCD)

Jedná se o univerzální, nedestruktivní detektor, který má za úkol sledovat změnu tepelné vodivosti nosného plynu vycházejícího z chromatografické kolony, vyvolanou přítomností separovaných složek analyzované směsi. TCD obsahuje tenké odporové vlákno (platina, wolfram)

umístěné uvnitř kovového bloku. Vlákem prochází konstantní elektrický proud, který jej zahřívá na určitou teplotu. Prochází-li detektorem vyhřátým na určitou teplotu čistý nosný plyn o stálém průtoku, je také teplota odporového vlákna konstantní. Obsahuje-li plyn eluovanou složku, změní se teplota vlákna a tím i jeho elektrický odpor. Často se sekáváme s diferenciálním zapojením, kdy jedno čidlo je obtékáno eluentem z analytické kolony a druhé pouze čistým nosným plynem. Při tomto zapojení jsou dva páry vláken zapojené do Wheatstonova mostu a z rozdílů vodivostí mezi oběma čidly v obou kanálech vzniká proud úměrný obsahu složky v nosném plynu. Nejlépe vyhovujícím nosným plynem je helium a vodík, protože mají vysokou tepelnou vodivost. TCD je universální detektor, který dává odezvu na všechny látky [70; 77].

Detektor elektronového záchytu (ECD)

Pracuje na principu měření intenzity radioaktivního záření. Skládá se z dvou elektrod, z nichž první je emitör, kde je zdrojem měkkého radioaktivního záření izotop ^{63}Ni (nebo ^3H na platině nebo Ti folii) a druhý je kolektor. Analyt vycházející z chromatografické kolony prochází okolo beta-záříče. Radioaktivní záříč svým zářením β (rychlé elektrony) ionizuje molekuly nosného plynu a vyvolává ionizační proud. Uvolňují se pomalé elektrony, které jsou zachycovány prvky s velkou elektronovou afinitou; tím se snižuje ionizační proud. ECD je zvláště citlivý na některé molekuly jako jsou alkylhalogenidy, konjugované karbonylové sloučeniny, nitrily, nitráty a organokovové sloučeniny. Velká citlivost k halogenovým sloučeninám má za následek to, že tento detektor nejvhodnější pro analýzu organochlorových pesticidů a PCB [70; 77].

Další typy detektorů

Mezi další typy detektorů patří argonový detektor (ArD), heliový detektor (HeD), infračervený spektrometr (IRS), plamenový termoionizační detektor s alkalickým kovem (AFID), fotoionizační detektor (PID), atomový emisní detektor (AED) a hmotnostní spektrometr (MS) [60].

7.6.1.1 Vyhodnocovací zařízení

Výsledné zpracování výsledků je prováděno pomocí softwaru, který je součástí vyhodnocovacího zařízení. Software zaznamenává signál z detektoru v závislosti na čase. Výsledkem je chromatografická křivka neboli chromatogram [77].

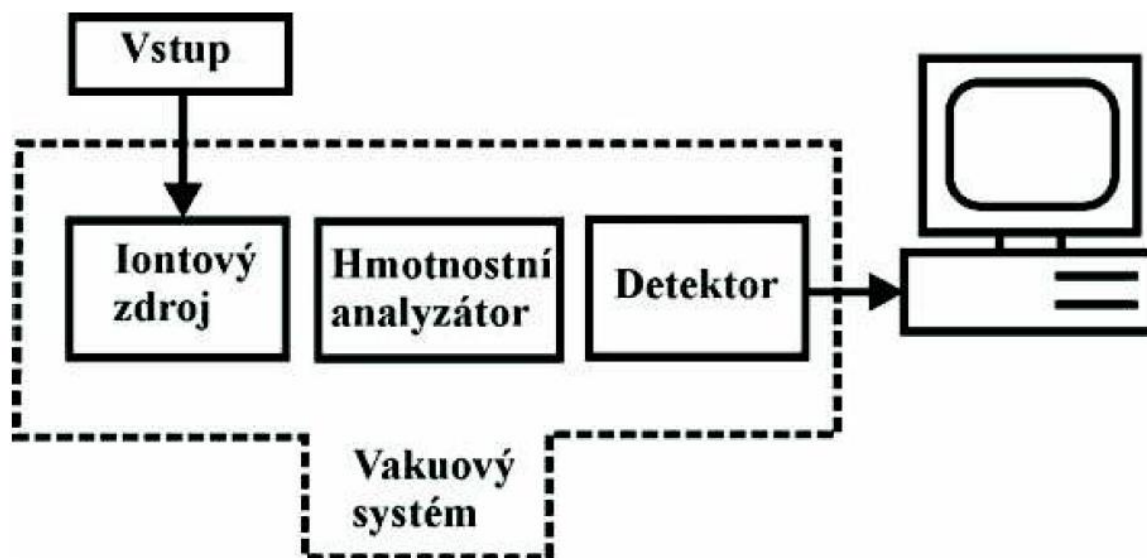
7.6.2 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie je separační analytická metoda, která našla své použití jak v kvalitativní tak v kvantitativní analýze a to na základě interakce analytu s elektromagnetickým zářením. Tato metoda nám poskytuje značné množství informací o vzorku a jeho složení. V kvantitativní analýze je používána pro identifikaci neznámých látek, k určování struktury látek a dále k určování molekulové hmotnosti.

Principem metody je převedení vzorku do plynné fáze v iontovém zdroji na ionty, které jsou následně separovány podle poměru hmotnosti a náboje. Výsledkem hmotnostní spektrometrie je hmotnostní spektrum, které představuje záznam relativní četnosti iontových druhů v závislosti na poměru jejich hmotnosti a neseného náboje.

Hmotnostní spektrometr se skládá z iontového zdroje, který slouží k převedení analyzované látky do ionizovaného stavu. Dále hmotnostního analyzátoru sloužícího jako disperzní prvek, umožňující rozdělit směs iontů o různých poměrech hmotnosti k náboji. Za hmotnostním analyzátozem se nachází detektor, na který je nasměrován proud iontu. Hlavním úkolem detektoru je poskytovat analogový signál, který je úměrný počtu dopadajících iontů.

Signál je následně po digitalizaci převeden do počítače a zpracován do formy hmotnostních spekter. Nedílnou součástí MS je vakuový čerpací systém, umožňující udržet dostatečně nízký tlak za všech provozních podmínek [68; 77].



Obrázek 9: Schéma hmotnostního spektrometru [68]

7.6.2.1 Vstup

Jedná se o místo, kde je vzorek zaváděn do hmotnostního spektrometru. Zavádění vzorku se často provádí přes zásobník o objemu 1-2 l, ve kterém se nastříkovaný vzorek vypaří a malým otvorem se následně napouští do iontového zdroje. Pro málo těkavé látky používáme přímý vstup do iontového zdroje [70].

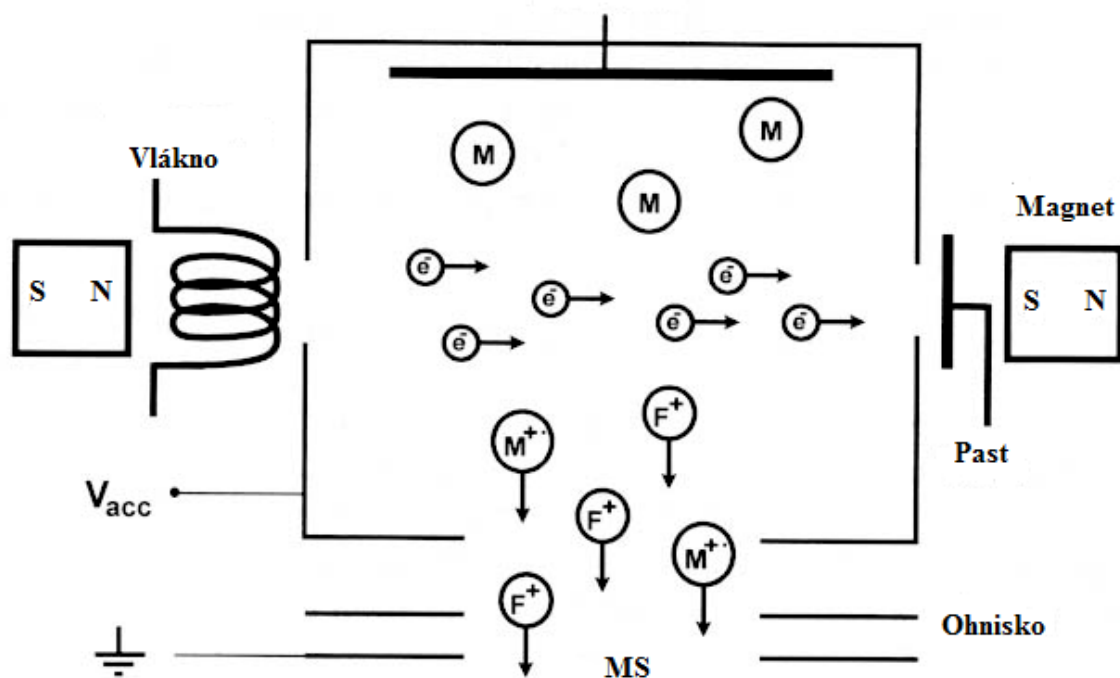
7.6.2.2 Iontový zdroj

V iontovém zdroji dochází k ionizaci molekul a k urychlení vzniklých částic před vstupem do analyzátoru. Ionizace analyzované látky je nezbytná, protože veškeré informace poskytované MS se týkají pouze částic nesoucí náboj. Ke vzniku iontů dochází dodáním dostatečné množství energie. Podle množství dodané energie dělíme ionizační techniky na měkké, při nichž je energetický přebytek dodaný ionizované molekule malý a pravděpodobnost fragmentace je malá. Druhá možnost je tvrdá technika, kdy dodaná energie postačuje k rozsáhlejší fragmentaci primárně vzniklého iontu.

Výběr iontového zdroje závisí na charakteru analyzovaných složek. Mezi nejpoužívanější techniky patří elektronová ionizace (EI) a chemická ionizace (CI), která se používá pro těkavé a polotěkavé sloučeniny.

Ionizace vzorku nárazem svazku urychlených elektronů (EI)

Jedná se o nejobvyklejší a nejlépe propracovaný postup ionizace, zejména organických molekul, který se používá běžně u kombinace GC-MS. Vzorek je do zdroje přiváděn otvorem o průměru několika mikrometrů. Páry přicházejí buď z chromatografického vstupu nebo ze zásobníku, jsou nasávány vysokým vakuem. Molekuly vzorku se dostávají do proudu urychlených elektronů (70 eV) mezi anodou a žhavenou katodou, kde dochází k jejich ionizaci. Jako zdroj elektronů se nejčastěji používá elektricky žhavené rheniové nebo wolframové vlákno. Vzniklé kladné ionty jsou vytlačeny elektrodou a po urychlení vysokým kladným potenciálem na elektrodách přecházejí do separátoru [68; 70; 77].



Obrázek 10: Schéma elektronové ionizace [79]

Chemická ionizace (CI)

Patří mezi měkké ionizační techniky, která se běžně používají pro kombinaci GC-MS. Primárním zdrojem je proud urychlených elektronů (70 eV), opět ze žhaveného elektrického vlákna (Re, W), který však nepředává energii na ionizovanou molekulu přímo, ale zprostředkovává ji přes reakční medium. Reakční medium, ve formě páry nebo plynu nízkovroucí kapaliny, je umístěno v ionizační komůrce relativně pod velkým tlakem (50-150 Pa). Vyšší tlak v iontovém zdroji výrazně zvyšuje pravděpodobnost mezimolekulárních a meziiontových interakcí. Výběr reakčního media je značně ovlivněn množstvím energie předané v procesu chemické ionizace. Konstrukce iontového zdroje pro chemickou ionizaci je prakticky shodná s konstrukcí zdroje EI. Často se setkáváme s tzv. kombinovaným zdrojem EI-CI, který umožňuje používat obě techniky ionizace [68].

Další typy ionizace

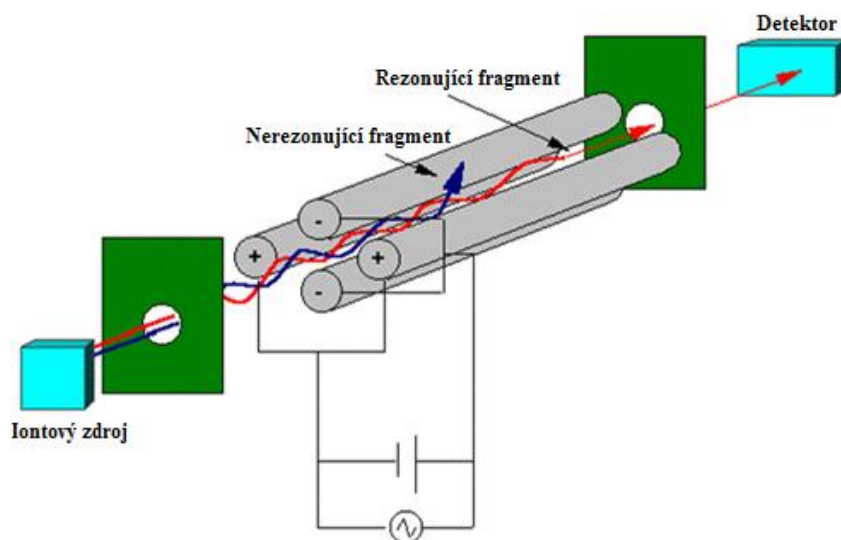
Mezi další typy ionizace patří termosprejová ionizace (TSI), elektrosprejová ionizace (ESI), chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI), ionizace urychlenými atomy (FAB), ionizace polem (FI), ionizace laserem za účasti matrice (MALDI) [60].

7.6.2.3 Hmotnostní analyzátory

Hmotnostní analyzátor se nachází za ionizačním zdrojem a slouží k rozlišení vytvořených iontů podle poměru jejich hmotnosti a elementárního náboje m/z . Hmotnostní analyzátor využívá různých fyzikálních mechanismů např. doby letu, odchýlení trajektorie letu iontu v elektrickém a magnetickém poli, oscilace iontu v elektrickém poli a další. Po průletu analyzátozem jsou ionty o stejném m/z soustředěny do ohniska na detektoru. Nejčastěji používaným analyzátozem je kvadrupólový analyzátor, kvadrupólová iontová past a analyzátor doby letu (TOF).

Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor se skládá ze čtyř rovnoběžných kovových tyčí kruhového nebo hyperbolického průřezu, které jsou symetricky uspořádány vzhledem k podélné ose a jsou připojeny ke zdrojům stejnosměrné a vysokofrekvenčního střídavého napětí. Ionty se pohybují v prostoru mezi tyčemi, kde se dostanou do střídavého elektrického pole a začnou zde oscilovat. Jsou-li vhodně zvolené hodnoty stejnosměrného a střídavého napětí, projdou kvadrupólem pouze ionty o určitém m/z . Ostatní ionty se dostanou na nestabilní dráhy a zachytí se na tyčích kvadrupólu nebo na stěnách přístroje. Zařízení se chová jako hmotnostní filtr, který propustí ionty pouze o určité hodnotě m/z . Postupnou změnou napětí vkládaného na kvadrupól, lze postupně nechat projít filtrem ionty ve zvoleném intervalu hodnot m/z [68].



Obrázek 11: Kvadrupólový analyzátor [80]

Iontová past

Iontová past je trojrozměrnou obdobou kvadrupólu, který umožňuje pomocí střídavého elektrického pole uzavřít ionty v ohraničeném prostoru. Zařízení se skládá z vstupní a výstupní kruhové elektrody, které jsou uzemněny. Uprostřed se nachází další součást zařízení, což je prstencová středová elektroda, na kterou je přiváděné vysokofrekvenční napětí s proměnlivou amplitudou. Činnost iontové pasti lze popsat dvěma fázemi. První spočívá v přívodu molekul analyzované látky vstupní kruhovou elektrodou do iontové pasti, kde se následně provede ionizace pulsem elektronů. Prstencová elektroda je během této doby udržována na určitém potenciálu s konstantní radiofrekvencí. Vzniklé ionty vykonávají v pasti kruhový pohyb. Frekvence prstencové elektrody se začne plynule zvyšovat po skončení ionizace. Ionty s menší hmotností jsou nestabilní a začnou vylétávat ze své dráhy otvory ve výstupní elektrodě. Postupným zvyšováním radiofrekvence se natočí celé hmotnostní spektrum. Za výstupní elektrodou je umístěn elektronový násobič, který zaznamenává vylétávající ionty [68; 70].

Další typy hmotnostních analyzátorů

Mezi další hmotnostní analyzátor patří magnetický analyzátor (MAG), průletový analyzátor (TOF), elektrostatický analyzátor (ESA), iontový rezonanční cyklotron (ICR), Orbitrap [60].

7.6.2.4 Detektory

Je zesilovačem a záznamovým zařízením, který zaznamenává dopadající ionty. Detektory používané v MS lze rozdělit na detektory pro přímá měření, které detekují elektrický proud vznikající přímým dopadem iontů. Druhým typem jsou detektory násobičové, které využívají efekt násobení

elektronů vzniklých po dopadu iontů a poskytují měřitelné signály pro jednotlivé ionty. Detektory pro přímá měření jsou vhodné pro měření přesného izotopového zastoupení prvků při určování stáří hornin. Násobičové detektory se využívají standardně u veškeré komerční instrumentace, včetně kombinovaných systémů GC-MS a LC-MS. Volba typu detektoru závisí na uvažované aplikaci.

Elektronnásobičový detektor s diskretním dynodovým polem

Elektronnásobičový detektor s diskretním dynodovým polem se skládá z kovových destiček (dynod), které jsou žaluziově poskládány za sebou. Mezi první a poslední řadu dynod je vloženo vysoké napětí. Po dopadu iontu na první dynodu dojde k vyrazení elektronů, jejichž počet se při dopadu na další dynody násobí. Na konci konstrukce je zařazen kolektor, který zachycuje elektrony vyražené iontem.

Elektronnásobičový detektor s kontinuální dynodou

Tento typ detektoru je tvořen zakřivenou trubicí z oloveného skla. Detektor využívá opakovaných emisí elektronů při dopadu na stěnu trubice, kdy počet elektronů roste také lavinově. Napětí je vloženo mezi kontakty při ústí a na konci trubice. Vyžaduje tak jako první typ detektoru vhodný elektrický odpor. Na konci konstrukce se nachází již zmiňovaný kolektor.

Fotonásobičové detektory

Při této detekci jsou ionty konvertovány na elektrony na pomocné kovové elektrodě, které po dopadu na scintilační stínítko poskytují fotony, jež vstupují do fotonásobiče [68].

7.6.2.5 Vakuový systém

Hlavní funkcí vakuového systému je udržení dostatečně vysokého vakua, které je nutné k tomu, aby ionty udržely dostatečně dlouhou dobu letu a nedošlo ke srážce iontů během letu celým hmotnostním spektrometrem. Klasickým vakuovým systémem pro hmotnostní spektrometrii je dvoustupňový systém, který je tvořen v prvním stupni rotační olejovou vývěvou a v druhém stupni difuzním nebo turbomolekulárním čerpadlem s výkonem až 250 l/s.

7.6.2.6 Vyhodnocovací zařízení

Vyhodnocovací zařízení je tvořeno osobním počítačem s příslušným programovým vybavením pro ovládání a kontrolu systému a dále pro sběr a zpracování naměřených dat [60].

7.6.3 Spojení plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je identifikační technika používaná k řešení analytických problémů, zatímco plynová chromatografie je separační technika a slouží k separaci složek. Spojení těchto dvou analytických technik přispělo k velkému rozvoji v analýze látek, jelikož se zde mohou kombinovat výhody obou metod. Tudiž můžeme separaci provádět pomocí plynové chromatografie a následně identifikovat složky pomocí hmotnostní spektrometrie.

Náplňové kolony nelze spojit přímo s hmotnostním spektrometrem z důvodu velkého množství nosného plynu, jenž by porušil vakuum v hmotnostním spektrometru. Tento problém je v současné době vyřešen zařazením molekulového separátoru nebo děliče toku mezi chromatografickou kolonu a iontový zdroj. Tyto prvky mají za úkol snižovat množství nosného plynu. Kapilární kolony lze umístit přímo do iontového zdroje, protože kapilární kolony mají nižší průtok mobilní fáze.

Spojení GC-MS je velmi žádanou technikou, která našla své využití v řadě technologických procesů a především k analýze a identifikaci složek životního prostředí [77].

8 ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce byla teoretického charakteru a zabývala se problematikou výskytu syntetických musk sloučenin ve složkách životního prostředí, zejména ve vodním ekosystému. Cílem práce bylo poskytnutí uceleného přehledu fyzikálně chemických a environmentálních vlastností syntetických musk sloučenin s ohledem na jejich perzistenci, toxikologické aspekty a chování v životním prostředí. Součástí práce je také posouzení metod vhodných pro stanovení vybraných zástupců.

V rámci bakalářské práce byla podrobněji popsána následující témata:

- Byla zpracovaná podrobná rešerše, ve které je popsáno základní rozdělení syntetických musk sloučenin do skupin (nitromusk, polycyklické, makrocyklické, lineární musk sloučeniny), spolu s výčtem jejich nejvýznamnějších zástupců;
- Podrobně byly prezentovány fyzikálně chemické vlastnosti syntetických musk sloučenin;
- Byl zmapován celkový výskyt syntetických musk sloučenin ve složkách životního prostředí, zejména ve vodním ekosystému, zahrnujícím odpadní, povrchovou a pitnou vodu, sediment, kaly z čistíren odpadních vod a dále vodní biotu, zejména ryby;
- Byla prostudována problematika osudu musk sloučenin ve složkách životních prostředí, a to od degradace a biodegradace přes metabolizaci, až po posouzení toxikologických, ekotoxikologických a environmentálních vlastností, které tyto látky způsobují;
- Součástí práce je charakterizace zástupců, kteří budou následně posuzováni a zjišťováni ve vybraných složkách ekosystémů. Jedná se o linalool, citronellol a isobornylacetát. U těchto analytů ze skupiny syntetických musk sloučenin byly popsány jejich fyzikálně chemické vlastnosti, jejich výskyt, možnost použití a v neposlední řadě jejich účinek na člověka a životní prostředí;
- Bylo provedeno posouzení komplexních analytických postupů od preanalytických metod, tj. vzorkování, transportu a uchování, přípravy vzorku před analýzou, izolaci analytu z matrice, přečištění až po finální analytické postupy, zaměřené zejména na identifikaci a kvantifikaci. Volba vhodné analytické metody závisí především na skupenství matrice, ze které jsou izolovány. Izolace syntetických musk sloučenin ze vzorků vody by bylo možné provést prostřednictvím mikroextrakce tuhou fází (SPME) a pro izolaci vzorků z pevných matric lze použít techniku extrakce kapalinou (PLE, LLE). K identifikaci syntetických musk sloučenin by bylo vhodné použít také spojení GC-MS, která kombinuje výhody obou těchto metod;
- Zpracovaná teoretická bakalářská práce v budoucnu poslouží jako základ pro provedení experimentální diplomové práce na toto téma.

Syntetické musk sloučeniny vznikající antropogenní činností představují v současné době jedno z nejdiskutovanějších environmentálních témat. Vzhledem k stále rozšiřujícímu se použití těchto vonných látek došlo k jejich proniknutí do složek životního prostředí, čímž se stávají běžnou součástí

globálního ekosystému. Hlavním zdrojem syntetických musk sloučenin je odpadní voda z čistíren odpadních vod a čistírenské kaly.

Nebezpečí syntetických musk sloučenin spočívá v jejich schopnosti perzistence, což znamená, že se tyto látky velmi těžko odbourávají a přetrvávají dlouhou dobu v životním prostředí. Další riziko spočívá v metabolizaci některých zástupců syntetických musk sloučenin, především nitromusk sloučeniny, kdy dochází k redukci nitro skupiny na skupinu amino. Vzniklé metabolity jsou mnohdy mnohem nebezpečnější než původní látka. Přítomnost syntetických musk sloučenin byla prokázána v ovzduší, vzorcích odpadní, povrchové a pitné vody, v sedimentech a kalech, v půdě a dále v biotických vzorcích rostlinného a živočišného původu, včetně člověka. Účinky těchto látek na živé organismy a člověka jsou toxické, někteří zástupci patří mezi tzv. podezřelé karcinogeny.

1. PEHLE, T.; JONAS, S.: *Parfém*. 1. vyd. Čestlice: Rebo, 2009, 295 s. ISBN 978-80-255-0050-7.
2. MARIEB, E. N.; JONAS, S.: *Anatomie lidského těla*. 1. vyd. Brno: CP Books, 2005, 863 s. ISBN 80-251-0066-9.
3. LUNDSTRÖM, J. N.; JONAS, S.: *Human pheromones: psychological and neurological modulation of a putative human pheromone*. 1. vyd. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2005, 863 s. ISBN 91-554-6297-9.
4. KEVERNE, E. B.: The Vomeronasal Organ. *Science*. roč. 286, č. 5440, s. 716-720. ISSN 00368075. DOI: 10.1126/science.286.5440.716.
5. GROOM, N.: *Průvodce parfémů: příručka pro znalce*. 1. vyd. Praha: Fortuna Print, 2000, 192 s. ISBN 80-861-4455-0.
6. Parfemista. *Historie parfému* [online]. 2008 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.parfemista.cz/historie-parfemu.htm>
7. *Parfémů století: svět vůní, flakonů a značek*. Vyd. 1. Praha: Knižní klub, 2000, 204 s. ISBN 80-720-2774-3.
8. Wikipedie. *Kadidlovník* [online]. [cit. 2013-04-19]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Boswellia_sacra_-_K%C3%B6hler%E2%80%93Medizinal-Pflanzen-022.jpg
9. Wikipedie. *Myrha* [online]. [cit. 2013-04-19]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Commiphora_myrrha_-_K%C3%B6hler%E2%80%93Medizinal-Pflanzen-019.jpg
10. Plet.cz: Vše o pleti, vlasech a kosmetice. *Z nejstarší historie užívání vůní* [online]. [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.plet.cz/kosmetika/vse-okosmetice/350-z-nejstarsi-historie-uzivani-vuni.html>
11. Tech-info.cz. SPERGL, L.: *Kolínská voda* [online]. 2001 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.tech-info.cz/parfumerie/kolinska.html>
12. Parfums. *4711 Original kolínská voda unisex* [online]. [cit. 2013-04-19]. Dostupné z: <http://www.parfums.cz/4711/original-kolinska-voda-unisex/>
13. Marianet. *Druhy vůní* [online]. [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.parfemy-kosmetika-levne.cz/druhy-vuni/i-61/>
14. Parfémů - vše co jste kdy chtěli vědět o parfémůch. *Druhy vůní parfémů* [online]. 2013 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.parfemy-info.cz/druhy-vuni-parfemu/>
15. Europarfemy.cz. *Parfémů a jejich složení* [online]. 2008 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.europarfemy.cz/clanky/parfemy-a-jejich-slozeni/>
16. JIRÁT, E.: *Látky vonné a chuťové*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964.
17. Leccos. *Vorvaň* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: <http://leccos.com/index.php/clanky/vorvan>
18. Animalright. *Středověké praktiky výrobců parfémů* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: <http://www.animalrights.webz.cz/cibetky.htm>
19. Alatarji. *Pižmo, mošus* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: <http://www.alatarji.cz/alatarji-cz/5-CO-JE-DOBRE-VEDET/8-Pizmo>
20. Clipartlogo. *Bobr* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: http://cz.clipartlogo.com/image/beaver-2_173342.html
21. DA COSTA, N. C.; ERI, S.: Identification of Aroma Chemicals. *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2004-10-26, s. 12. DOI: 10.1002/9781444305517.ch2.
22. WWF-UK Panda House. *Chain of contamination* [online]. 2008 [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: <http://www.wwf.org.uk/filelibrary/pdf/contamination.pdf>
23. KRAFT, P.: Aroma Chemicals IV: Musks. *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2004-10-26, s. 143. DOI: 10.1002/9781444305517.ch7.

24. RIMKUS, G. G.; RIMKUS, B.; WOLF, M.: Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters*. 2004, roč. 111, 1-2, s. 37-56. ISSN 03784274. DOI: 10.1016/S0378-4274(99)00191-5.
25. SOMMER, C.: The Role of Musk and Musk Compounds in the Fragrance. *Synthetic Musk Fragrances in the Environment*. 2004.
26. RIMKUS, G.; RIMKUS, B.; WOLF, M.: Nitro musks in human adipose tissue and breast milk. *Chemosphere*. 2004, roč. 28, č. 2, s. 421-432. ISSN 00456535. DOI: 10.1016/0045-6535(94)90138-4.
27. ChemSpider. *ChemSpider The free chemical database* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/>
28. Sigma-Aldrich. *Sigma Aldrich Data specific search: Sigma-Aldrich Co.* [online]. 2013 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com>
29. Chemical Book. *Chemical Book* [online]. 2008 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.chemicalbook.com/>
30. BESTER, K.: Analysis of musk fragrances in environmental samples. *Journal of Chromatography A*. roč. 1216, č. 3, s. 470-480. ISSN 00219673. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.08.093.
31. EH, M. B.; RIMKUS, G.; WOLF, M.: New Alicyclic Musks: The Fourth Generation of Musk Odorants. *Journal of Chromatography A*. 2004, roč. 1216, č. 3, s. 470-480. ISSN 00219673. DOI: 10.1002/cbdv.200490151.
32. ROWE, D. J.: *Chemistry and technology of flavors and fragrances*. Oxford: Blackwell, 2005, xiv, 336 p. ISBN 08-493-2372-X.
33. PECK, A. M.: Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. roč. 386, č. 4, s. 907-939. ISSN 1618-2642. DOI: 10.1007/s00216-006-0728-3.
34. RIMKUS, G.; Gerhard, G.: *Synthetic musk fragrances in the environment*. Berlin [u.a.]: Springer, 2004. ISBN 35-404-3706-1.
35. ZOUHAR, L.: *Syntetické vonné látky ve vodní biotě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2009. 95 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
36. *Možnosti využití kalů z ČOV v zemědělství: Sewage sludge utilization in Agriculture. Sborník referátů z odborného semináře*. 1. vyd. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, 2000, 69 s. ISBN 80-238-5333-3.
37. ESCHKE, H. D.: Synthetic Musks in Different Water Matrices. *Synthetic Musk Fragrances in the Environment*. 2004, s. 17-28. ISSN 1867-979X.
38. OSPAR Commission: Hazardous substances. *Musk xylene and other musks* [online]. 2004 [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00200_bd%20on%20musk%20xylene.pdf
39. ZOUHAR, L.; VÁVROVÁ, M.; MRAVCOVÁ, L.; KUBÍČKOVÁ, K.; VEČEŘEK, V.: Evaluation of wastewater contamination by musk compounds. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012, roč. 21, 11a, s. 3352-3356.
40. GUO, R.; LEE, I.-S.; KIM, U.-J.; OH, J.-O.: Occurrence of synthetic musks in Korean sewage sludges. *Science of The Total Environment*. roč. 408, č. 7, s. 1634-1639. ISSN 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.009.
41. ZHANG, X.; XU, Q.; MAN, S.; ZENG, X.; YU, X.; PANG, Y.; SHENG, G.; FU, J.: Tissue concentrations, bioaccumulation, and biomagnification of synthetic musks in freshwater fish from Taihu Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research*. roč. 20, č. 1, s. 311-322. ISSN 0944-1344.
42. LEONARDS, P. E. G.; DE BOER, J.: Synthetic Musks in Fish and Other Aquatic Organisms. *Synthetic Musk Fragrances in the Environment*. 2004.
43. NAKATA, H.: Occurrence of Synthetic Musk Fragrances in Marine Mammals and Sharks from Japanese Coastal Waters. *Environmental Science*. 2005, vol. 39, issue 10, s. 3430-3434. DOI: 10.1021/es050199l.
44. Přehled aktivit realizovaných v rámci projektu MŽP "Monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích v ČR", výstupy vybraných pilotních studií. HAJŠLOVÁ, J.:

- Kontaminanty a další rizikové látky v potravinách a ekosystémech*. Praha: VŠCHT, 2001, s. 12-33.
45. Kontaminanty a další rizikové látky v potravinách a ekosystémech. KOCOUREK, V.; HAJŠLOVÁ J.: *Sledování lipofilních kontaminantů ve vybraných profilech Labe a Vltavy technikou SPMD*. Praha: VŠCHT, 2001, s. 98-105.
 46. HÁJKOVÁ, K.; PULKRABOVÁ, J.; HAJŠLOVÁ, T.; ŽLÁBEK V.: Chub (*Leuciscus cephalus*) as a Bioindicator of Contamination of the Vltava River by Synthetic Musk Fragrances. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2007, vol. 53, issue 3, s. 390-396. DOI: 10.1007/s00244-006-0190-4.
 47. ASCHMANN, S. M.; AREY, J.; ATKINSON, R.; SIMONICH, S. L.: Atmospheric Lifetimes and Fates of Selected Fragrance Materials and Volatile Model Compounds. *Environmental Science*. roč. 35, č. 18, s. 3595-3600. ISSN 0013-936x. DOI: 10.1021/es010685i.
 48. FOOKEN, C.: Synthetic Musks in Suspended Particulate Matter (SPM), Sediment, and Sewage Sludge. *Synthetic Musk Fragrances in the Environment*. 2004, s. 29-47. ISSN 1867-979X. DOI: 10.1007/b14129.
 49. BRUNN, H.; BITSCH, N.; AMBERG-MULLER, J.: Toxicology of Synthetic Musk Compounds in Man and Animals. *Synthetic Musk Fragrances in the Environment*. 2004, s. 259-280. ISSN 1867-979X. DOI: 10.1007/b14121.
 50. ROOSENS, L.; COVACI, A.; NEELS, H.: Concentrations of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.072.
 51. Chemie životního prostředí. HOLOUBEK, I.: *Chemické látky v prostředí - definice a pojmy* [online]. [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-i-2008/CHZP_I_04_Chemicke%20latky%20v%20prostredi%20-%20definice,%20pojmy.pdf
 52. *Analytical chemistry: the approved text to the FECS curriculum analytical chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 916 s. ISBN 35-272-8881-3.
 53. HORÁK, J.; LINHART, I.; KLUSOŇ, P.: *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky: the approved text to the FECS curriculum analytical chemistry*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2004, 188 s. ISBN 80-708-0548-X.
 54. SLANINA, P.: Risk Evaluation of Dietary and Dermal Exposure to Musk Fragrances. *Synthetic Musk Fragrances in the Environment*. 2004, s. 281-310. ISSN 1867-979X.
 55. Medical News Today. *Widely Used Fragrance Ingredients in Shampoos and Conditioners are Frequent Causes of Eczema* [online]. 2009 [cit. 2013-04-09]. Dostupné z: <http://www.medicalnewstoday.com/releases/144041.php>
 56. Pesticides: Registration Review. *Linalool Summary Document* [online]. 2007 [cit. 2013-04-09]. Dostupné z: Dostupné z: http://www.epa.gov/oppsrrd1/registration_review/linalool/index.htm
 57. Chemical of the day. *Linalool* [online]. 2011 [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: <http://chemicaloftheday.squarespace.com/qa/2011/3/9/linalool.html>
 58. Good Guide. *Citronellol* [online]. [cit. 2013-04-09]. Dostupné z: Dostupné z: <http://www.goodguide.com/ingredients/75605-citronellol>
 59. Pesticide Inert Ingredients. *Isobornyl acetate* [online]. [cit. 2013-04-09]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/opprd001/inerts/isobornyl.pdf>
 60. BLÁHOVÁ, E.: *Stanovení vybraných "Musk" sloučenin v biotických vzorcích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008, 72 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
 61. ČERMÁK, J.; JANKŮ J.: *Vzorkování odpadů*. Praha: Vysoká škola chemicko technologická v Praze, 2006.
 62. PAWLISZYN, J.; PAWLISZYN, B.; PAWLISZYN, M.: Solid Phase Microextraction (SPME). *The Chemical Educator*. roč. 2, č. 4, s. 1-7. ISSN 1430-4171. DOI: 10.1007/s00897970137a. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00897970137a>
 63. Lambda Life. *SPME* [online]. [cit. 2013-03-30].
 64. POUSTKA, J.: *Mikroextrakce tuhou fází SPME* [online]. 2007 [cit. 2013-04-16]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_SPME_1007.pdf

65. DEAN, J. R.: *Extraction techniques in analytical sciences*. Hoboken, NJ: Wiley, 2009, xxvi, 281 p. Analytical techniques in the sciences. ISBN 04-707-7284-0.
66. DEAN, J. R.: *Methods for environmental trace analysis*. Chichester: John Wiley, 2003, 259 s. Analytical techniques in the sciences. ISBN 04-708-4422-1.
67. POPL, M.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 218 s. Analytical techniques in the sciences. ISBN 80-708-0336-3.
68. POPL, M.: *Analytické separační metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 264 s. Analytical techniques in the sciences. ISBN 80-246-0852-9.
69. KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. Analytical techniques in the sciences. ISBN 80-863-6907-2.
70. VOLKA, K.: *Analytická chemie II*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 236 s. Analytical techniques in the sciences. ISBN 80-708-0227-8.
71. PAWLISZYN, J.; LORD, H. L.: *Handbook of sample preparation*. 1. vyd. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010, x, 491 p. Analytical techniques in the sciences. ISBN 04-700-9934-8.
72. Sigma-Aldrich. *Extrakce na tuhou fázi* [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/13080/01.pdf>
73. Sample Preparation Techniques for the Determination of Mycotoxins. *Solid phase extraction (SPE)* [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: <http://services.leatherheadfood.com/mycotoxins/item.asp?sectionid=3&mytype=training&number=2&fsid=61>
74. Chromatografie. *Adsorpční sloupcová chromatografie* [online]. [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: <http://biochemie.sweb.cz/x/metody/chromatografie.htm#adsorpcni>
75. ŠIMŮNEK, J.: Fyzikálně chemické metody. *Mykotoxiny* [online]. 2003 [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: <http://www.med.muni.cz/prelek/MYKOTW/mtanafch.htm>
76. Lékařská fakulta Hradec Králové. *Chromatografické metody* [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: www.lfhk.cuni.cz/chemie/documents/vseobecne/zs/zs07.doc
77. SOMMER, L.: *Základy analytické chemie II*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
78. Wikimedia. *Schéma plynového chromatografu* [online]. 2006 [cit. 2013-04-16]. Dostupné z: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SchemaGC.png>
79. Mass Spectrometry Tutorial. *Electron Impact and Chemical Ionization* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: <http://tera.chem.ut.ee/~jpenchuk/documents/kursused/Mass-spec/2.htm>
80. Chromservis. *Popis GC/MS-TOF* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupné z: <http://chromservis.cz/category/gc-ms-tof?lang=CZ>

ADBI	celestolid
AED	atomový emisní detektor
AFID	plamenový termoionizační detektor s alkalickým kovem
AHDI	phantolid
AHTN	tonalid
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
ArD	argonový detektor
ASE	zrychlená extrakce rozpouštědlem
ATI	traseolid
CI	chemická ionizace
ČOV	čistírna odpadních vod
ECD	detektor elektronového záchytu
EI	elektronová ionizace
ESA	elektrostatický analyzátor
ESI	elektrosprejová ionizace
FAB	ionizace urychlenými atomy
FI	ionizace polem
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
GC-MS	spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií
GPC	gelová permeační chromatografie
HeD	heliový detektor
HHCB	galaxolid
ICR	iontový ionizační cyklotron
IRS	infračervený spektrometr
K _{ow}	rozdělovací koeficient oktanol-voda
LC	kapalinová chromatografie
LC-MS	spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií
LCS	chromatografie pevná látka-kapalina
LD	smrtelná dávka
MAE	mikrovlnná extrakce s použitím rozpouštědla
MAG	magnetický analyzátor
MALDI	ionizace laserem za účasti matrice
MK	musk keton
MS	hmotnostní spektrometrie
MX	musk xylen
MUSK	syntetické vonné látky
PCB	polychlorované bifenyly
PCDDs	polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDFs	polychlorované dibenzo-p-furany
PCP	produkty osobní péče
PFE	extrakce tekutinou pod tlakem
PID	fotoionizační detektor
PLOT	kolona s vrstvou sorbentu na vnitřní straně

POPs	perzistentní organické polutanty
PSE	extrakce podporovaná tlakem
PTV	dávkování s programově zvyšovanou teplotou odpařování vzorku
SFE	extrakce tekutinou v nadkritickém stavu
SPE	extrakce tuhou fází
SPME	mikroextrakce tuhou fází
TCD	tepelně vodivostní detektor
TOF	analyzátor doby letu
TSI	termosprejová ionizace
UV	ultra-fialové záření
WCOT	kolona s kapalnou stacionární fází
ŽP	životní prostředí